

N° d'Ordre 109416

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE de LILLE

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

UFR de Chimie

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Optique et Lasers – Physico-chimie – Atmosphère

**Transformation chimique et structurale d'un
constituant de brique en zéolite : Application à
l'élimination des contaminants métalliques dans
le traitement des eaux**

Par

Nicole Mathilde POUMAYE

Date de soutenance : le 23 juin 2020 à 9h 30 Amphithéâtre Chevreul

Michel WARTEL

Lei CHOU

Ricardo RISO

Emmanuelle

MONTARGES-PELLETIER

Véronique LENOBLE

Gabriel BILLON

Oscar ALLAH DIN

Ludovic LESVEN

Pr. émérite, Univ. Lille

Pr. émérite, Univ. Libre Bruxelles

Pr., Univ. Bretagne Occidentale

DR-HDR, Univ. Nancy

MCF, Univ. Toulon

Pr., Univ. Lille

Maitre-Assistant, Univ. Bangui

MCF, Univ. Lille

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur

Co-Directeur

Co-Directeur

Transformation chimique et structurale d'un constituant de brique en zéolite : Application à l'élimination des contaminants métalliques dans le traitement des eaux

Résumé. En République Centrafricaine, 70% de la population ne dispose pas d'eau potable malgré des ressources importantes en eau. Cette précarité est accentuée par la présence de fer, principal polluant métallique des eaux souterraines en RCA. A cet effet, nous nous sommes intéressés à un procédé d'adsorption sur une brique locale contenant de la métakaolinite. Afin de transformer ce matériau en zéolite, les grains de brique sont traités avec de l'hydroxyde de sodium (0,6M et 0,8M). Afin d'optimiser le processus de synthèse, le traitement chimique a été effectué à différents temps de réaction et de température. La composition chimique, minéralogique et structurale des produits synthétisés a été déterminée par diffraction des rayons X, ICP-AES, ESEM/EDS et spectroscopies vibrationnelles (micro-Raman) et MAS RMN. Ces analyses ont révélé la formation de structures cristallines cubiques et sphériques identifiées comme zéolites NaA et NaP. La brique-zéolite obtenue a ensuite été utilisée pour étudier l'élimination en batch et en colonne des métaux tels que : Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} dans l'eau. Les données d'adsorption obtenues ont été décrites en considérant les modèles d'isothermes de Freundlich, Langmuir, Weber et Morris et Dubinin-Radushkevich ainsi que des modèles mathématiques de Thomas et BDST. La cinétique d'adsorption suit le pseudo-deuxième ordre et le processus de sorption des métaux à l'interface solide-liquide se fait par échange ionique en surface suivi d'une diffusion intra particulaire. Les paramètres thermodynamiques calculés indiquent que le mécanisme d'adsorption est spontané ($\Delta G^\circ < 0$), de nature endothermique ($\Delta H^\circ > 0$), et avec un caractère aléatoire ($\Delta S^\circ > 0$). L'étude détaillée de cet adsorbent en colonne a permis de déterminer les paramètres de filtration (temps de service, capacité d'adsorption, et hauteur minimale du lit adsorbant) et d'optimiser les performances de la colonne et sa capacité de régénération. Finalement, la brique-zéolite est un matériau qui pourrait être utilisé comme support adsorbant à faible coût en milieu rural.

Mots Clés : Brique, zéolite, adsorption, polluants métalliques, dépollution eau, colonne, régénération.

Structural and chemical transformation of brick minerals into zeolites: application to the elimination of metal pollutants in water treatment

Abstract. In Central African Republic (CAR), potable water is not accessible to more than 70% of the total population despite important water resources in this country. This lack of potable water is further aggravated by the presence of soluble iron which leading to high turbidity and clogging with time. On this view, we have attempted to develop an adsorption process by using a local brick which contains metakaolinite. This mineral was generated through the dehydroxylation of kaolinite during the heating of local soils used for making brick. In order to activate this material, brick grains were treated with sodium hydroxide (0.6M and 0.8M). And in order to optimize the synthesis process, the chemical treatment was carried out at different reaction times and temperatures. The chemical, mineralogical and structural composition of synthesized compounds was determined by several techniques: X-ray diffraction; ICP-EAS, micro-Raman, MAS NMR and ESEM-EDS. These analyses revealed the formation of crystalline (cubic and spherical) structures identified as zeolites NaA and NaP. From batch and column experiments, the modified brick was employed successfully in the removal of metals (Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+}) from aqueous solutions. Metal adsorption took place according to a pseudo-second order kinetics. And at the solid-water interface, the adsorption process occurred via an ions exchange at the brick surface followed by an intra-particle diffusion. Calculated thermodynamic data indicated that the adsorption mechanism was spontaneous ($\Delta G^\circ < 0$), endothermic ($\Delta H^\circ > 0$), and proceeded with a positive entropy ($\Delta S^\circ > 0$). The detailed study of this adsorbent in column also permitted us to determine filtration parameters (service time, adsorption capacity, minimal height of the bed ...) and to optimize column performances. Finally, the zeolitized brick could be used as a low-cost adsorbent to be implemented in rural zones.

Keywords: zeolitized brick, adsorption, metal pollutants, water pollution control, column, regeneration

REMERCIEMENTS

J'aimerais dans ces quelques lignes remercier toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre ont contribué tout au long de ces années à la réalisation de ce travail. Mes remerciements vont à l'attention de Messieurs : Gabriel BILLON Professeur à l'Université de Lille, Oscar ALLAH DIN Maître-assistant à l'Université de Bangui, Ludovic LESVEN Maître de Conférences, Michel WARTEL Professeur Emérite à l'Université de Lille et Abdel BOUGHRIET Maître de Conférences en retraite HDR à l'Université d'Artois dont l'intérêt et leur manifestation à l'égard de cette recherche m'ont permis d'évoluer et d'arriver au terme de ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier du fond de cœur M. Gabriel BILLON, Responsable de l'équipe « Physicochimie de l'Environnement » qui en dépit de ses occupations a accepté d'être le Garant de cette thèse et de m'accueillir au sein de son équipe. J'adresse mes sincères remerciements aux deux co-directeurs : M. Ludovic LESVEN d'avoir apporter un plus scientifique dans ce travail et aussi d'avoir accepté de diriger mes travaux dans une perspective de montrer par l'utilisation du matériau brique modifiée l'amélioration des techniques d'échantillonnage passif et à l'égard de M. Oscar ALLAH DIN que je ne saurais me taire sans avoir prononcé un mot. Après ces travaux de thèse, les recherches postdoctorales poursuivies ont mené à l'obtention de ce matériau très adsorbant la « zéolite » qui a ouvert une nouvelle piste de recherche, il a su mettre à ma disposition ses expériences scientifiques pour m'initier aux différentes techniques d'analyse. Je ne pourrais déroger à cet écrit mes remerciements à l'endroit de M. Michel WARTEL pour son regard et sa pédagogie scientifique aussi critique et attentif qu'il a apporté sur ce travail. Je tiens également à adresser mes remerciements les plus sincères à M. Abdel BOUGHRIET pour sa contribution importante à ce travail, particulièrement par les discussions enrichissantes, son aide précieuse dans la rédaction de ce mémoire et des articles en anglais.

Je remercie tout particulièrement Mme. Lei CHOU Professeur Emérite à l'Université Libre Bruxelles, M. Ricardo RISO Professeur à l'Université de Brest, Mme. Emmanuelle MONTARGES-PELLETIER Chargé de Recherche HDR à l'Université de

Nancy et Mme. Véronique LENOBLE Maître de Conférences à l'Université de Toulon pour avoir accepté de juger ce travail.

Je rends hommage à mon prédécesseur le défunt, Dr. Saint Charles DEHOU qui a initié ce projet et a tracé le chemin permettant tout d'abord à Dr. Oscar ALLAH DIN de soutenir son doctorat et aujourd'hui m'aider à achever ce travail.

Concernant la partie informatique de ce travail, je dis « MERCI » à M. Pierre BONET Maître de Conférences en Automatique en retraite pour la conception d'un logiciel à partir d'Excel permettant d'automatiser la gestion d'un ensemble d'appareils couplés et l'acquisition simultanée de données des mesures potentiométriques et spectrométriques, volume solution... Durant mes travaux de recherche, j'ai pu ainsi utiliser le logiciel TIAMO couplé avec la gestion de différents appareils dans des bonnes conditions pour mieux piloter et exploiter les données de ces travaux.

Je remercie l'ensemble du personnel de LASIRE (LABoratoire de Spectroscopie pour les Interactions, la Réactivité et l'Environnement, UMR 8516, U-Lille/CNRS) pour leur soutien multiforme, notamment M. Hervé VEZIN le Directeur de laboratoire qui a donné son accord de m'accueillir au sein de l'équipe « Physicochimie de l'Environnement », M. et Mme. Sopheak NET Maitres de Conférences, Justine CRIQUET Maître de Conférences, Pierre Jean SUPERVILLE Maître de Conférences pour son soutien technique et son aide sur le logiciel MINTEQ, David DUMOULIN Ingénieur de recherche pour son apport technique, Véronique ALAIMO pour l'aide sur l'utilisation de l'ICP-AES et son apport technique, Christine GRARE pour des besoins de matériels et Clémentine BURLIN pour son amitié.

J'exprime ma gratitude aux membres de l'Equipe «CHAIRE UNESCO» du Laboratoire d'Hydrosciences Lavoisier (LHL), notamment : Pr. E. Joseph MABINGUI qui, grâce à lui j'avais fais mon entrée au laboratoire et entrain de vivre mon destin, Pr. Jean-Laurent SYSSA-MAGALE Recteur de l'Université de Bangui, Pr. Silla SEMBALLA Doyen de la Faculté des Sciences, Dr. Arnaud Bienvenu Eric FOTO Coordonnateur du Laboratoire d'Hydrosciences Lavoisier, Dr. Olga MOBILI, Dr. Marie-Céline GOTHARD-BASSEBE, Dr. Bienvenu SONGUELET, Dr. Chantal DJEBEBE, Dr. Paul NGAÏSSONA, Dr. Jean-Noël KOANE, Serge GONIDANGA, Narcisse ZOUDAMBA,

Eric BASSE-KEKE, Bruno NGUEREKOSI, Barthel KOGUENBGA, Yohn AKOPA et Gaël DOYEMET pour leur soutien matériel et moral.

Je n'oublie pas le personnel technique et associé au LASIRE (bâtiment SN5) notamment M. et Mme., Myriam MOREAU pour les analyses au Raman, Philippe RECOURT pour les analyses au Microscopie Electronique à Balayage, Laurence DEBEAUVAIS pour les analyses chimiques, Chrystel PIERLOT Maître de Conférences du laboratoire EA CMF 4478 équipe formulation et oxydation pour avoir mis à ma disposition le Zétamètre, Nicolas PROIX Ingénieur INRA d'Aras pour son aide dans les expériences avec l'Uranium et Marc Pelletier, Ingénieur à Lhoist Recherche Développement (Belgique) pour les mesures d'aire spécifique et de porosité.

Ce travail n'aurait pu ni débiter ni finaliser sans aide financière de l'Ambassade de France à Bangui qui m'a octroyé durant les quatre années universitaires une bourse d'étude du Gouvernement Français. Je remercie M. Bruno WILS Ancien Attaché de Coopération Educative à l'Ambassade de France (SCAC) pour les trois premières années de mes recherches et M. François PETITHORY pour la dernière année pour leur appui multiforme. Mes remerciements vont également à l'endroit de l'Ambassade de France à Bangui, la Région Nord-Pas-de-Calais et l'Agence de l'eau Artois Picardie la Mairie de Villeneuve d'Acscq qui ont permis l'équipement du Laboratoire d'Hydrosciences Lavoisier me servant à réaliser une partie de mes travaux.

Ces remerciements seraient imparfaits sans adresser un mot aux membres de ma famille qui souvent éloigné géographiquement, ont été toujours prêts à me soutenir : Edith, Olivier, Elora, Murielle et Messie-le-roi, je leur dédie ce travail, vous êtes les chairs de ma chair. Vous étiez courageux, patients et compréhensibles pour me permettre d'arriver au terme de ce travail. Aujourd'hui, vous et moi triomphons la fin de ce travail universel. Merci à tous mes frères et sœurs du Temple Charismatique Saint Joseph.

Pour ainsi finir, je remercie tous ceux dont leur nom ne s'affiche pas dans ce mode de gratitude qui m'ont assisté d'une manière ou d'une autre.

Sommaires

Résumé.....	i
Remerciements.....	ii
Sommaires.....	v
Liste des figures.....	viii
Liste des tableaux.....	xi
Liste des abréviations.....	xii
Introduction.....	1
CHAPITRE I : Potabilisation des eaux : Contexte de l'étude	5
I-1. Présentation de la République Centrafricaine.....	5
I-2. Ressources en eau de la République Centrafricaine.....	6
I-2.1. Ressources en eau de surface	6
I-2.2. Ressources en eaux souterraines.....	9
I-3. Accessibilité à l'eau potable en zone urbaine et rurale en RCA	10
I-3.1. Accès à l'eau potable en milieu urbain	10
I-3.2. Accès à l'eau potable en milieu rural	11
I-4. Les Risques liés à l'eau en République Centrafricaine	13
I-5. Phénomène d'adsorption : utilisation de la brique : dans le traitement des eaux polluées	16
I-6. Activation des grains de la brique	19
I-6.1. Activation en milieu acide suivi de dépôt de ferrihydrite	19
I-6.2. Nouvelle technique d'activation de la brique	20
I-7. Conclusion	22
Références bibliographiques	22
CHAPITRE II : Caractérisation de la brique activée par formation de zéolites...	25
II-1. Généralités sur les zéolites	26
II-1.1 Les zéolites A	32
II-1.2 Les zéolites P	34
II-2. Préparation et caractérisation physique et chimique de la brique activée	36
II-2.1. Préparation de la brique activée en zéolite	38
II-2.2. Caractérisation physico-chimique de la brique activée en zéolite	39
II-2.2.A. Caractérisation physico-chimique par ICP-AES des briques activées	39
II-2.2.A.1. Influence des paramètres d'activation de la brique en zéolite	39
II-2.2.A.2. Influence du sable dans l'activation de la brique	42
II-2.2.B. Caractérisation morphologique par ESEM /EDS de zéolite synthétisée à partir de grains de brique	47
II-2.2.C. Caractérisation des zéolites par DRX	58
II-2.2.D. Caractérisation de zéolites synthétisées par spectroscopies Raman	60
II-2.2.E. Caractérisation de zéolites synthétisées par RMN-MAS	62

1)- Les spectres RMN-MAS de ^{23}Na et ^1H	63
2)- Les spectres RMN-MAS de ^{29}Si	65
II-3. Conclusion	67
Références bibliographiques	69
CHAPITRE III : Propriétés physicochimiques des briques activées en suspension dans un milieu aqueux	74
III-1. Etude des propriétés physicochimiques de la brique activée à l'interface solide-liquide	75
III-1.1. Porosité de la Brique zéolite synthétisée	76
III-2. Caractérisation du PZC des briques zéolites par mesure de pH et par Zétamétrie	81
III-2.1. Mesure du pH au point PZC	81
1)- Détermination de PZC par mesure de pH à différentes forces ioniques.....	82
2)- Détermination de PZC par Zétamétrie	83
III-2.2. Comportement physicochimique des zéolites en fonction du pH	86
❖ Réaction d'échange du sodium.....	94
❖ Destruction de la zéolite en milieu plus acide.....	97
III-3. Conclusion	101
Références bibliographiques.....	101
CHAPITRE IV : Etude du processus sorption de la brique recouverte de zéolite.....	103
IV-1. Etudes cinétiques et thermodynamique du processus d'adsorption des métaux sur la brique recouverte de zéolites.....	103
IV-1.1. Etude cinétique d'adsorption des ions métalliques sur la brique recouverte de zéolite.....	104
IV-1.1.a. Expérimentation de la cinétique d'adsorption.....	104
IV-1.1.b. Equation cinétique de pseudo-premier ordre	107
IV-1.1.c. Equation cinétique de pseudo-second ordre	108
IV-1.1.d. Modèle de Weber et Morris	116
IV-1.2. Etude thermodynamique du processus d'adsorption des métaux sur la brique recouverte de zéolites.....	119
IV-2. Isotherme d'adsorption.....	122
IV-2.1. Modèle isotherme de LANGMUIR.....	122
IV-2.2. Modèle isotherme de FREUNDLICH.....	124
IV-2.3. Expérimentation et interprétation des résultats.....	124
IV-2.4. Modèle isotherme de DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R)	127
IV-2.5. Etude des équilibres d'échange ionique entre les briques activées et les solutions de cations.....	132
IV-2.6. Etude d'adsorption de l'Uranyle (UO_2^{2+}) sur la brique-zéolite.....	142
IV-2.6.a. La cinétique d'adsorption de l'uranyle (UO_2^{2+}).....	144
IV-2.6.b. L'isotherme d'adsorption de l'uranyle (UO_2^{2+}).....	146
IV-2.7. Application à l'élimination des polluants anioniques : Cas des ions (PO_4^{3-} et AsO_4^{3-})	148

IV-3. Conclusion	152
Références bibliographiques	154
CHAPITRE V : Etude sur colonne de l'adsorption de contaminants métalliques	
sur les briques activées en zéolites.....	157
V-1. Etudes sur colonne de l'adsorption d'ions Pb^{2+} sur la brique-zéolite.....	158
V-1.1. Dispositif utilisé et principaux paramètres.....	158
V-1.2. Etude expérimentale : influence des paramètres de filtration sur l'adsorption du plomb (Pb^{2+}).....	162
V-1.2.A. Influence de la hauteur de la colonne	162
V-1.2.B. Influence de la variation du débit de la filtration.....	164
V-1.2.C. Influence de la variation de concentration du métal (Pb^{2+}) en solution	166
V-2. Modèles mathématiques appliqués.....	168
V-2.1. Modèle selon THOMAS.....	169
V-2.1.A. Application de modèle de THOMAS à la variation de la hauteur de la colonne.....	169
V-2.1.B. Application du modèle de THOMAS à la variation du débit de filtration.....	172
V-2.2. Modèle « BDST » (Bed Depth Service Time) selon Bohart et Adams (1920).....	174
V-2.2.A. Application du Modèle « BDST » (Bed Depth Service Time) selon Bohart et Adams à la variation de la hauteur de la colonne.....	175
V-2.2.B. Application du Modèle « BDST » (Bed Depth Service Time) selon Bohart et Adams pour différents débits de filtration.....	177
V-2.3. Comparaison des résultats obtenus par les modèles Mathématiques de Thomas et de BDST.....	179
V-2.4. Evaluation des paramètres de la zone d'adsorption	182
V-2.4.A. Paramètres de la zone d'adsorption : variation d'hauteur	184
V-2.4.B. Paramètres de la zone d'adsorption : variation de débit.....	185
V-2.4.C. Paramètres de la zone d'adsorption : variation de la concentration.....	185
V-2.5. Evaluation de la capacité d'adsorption de la brique-zéolite vis à vis des autres polluants métalliques.....	186
V-2.5.1. Expérimentation	187
V-2.5.2. Résultats expérimentaux.....	189
V-2.5.3. Paramètres de la zone d'adsorption des différents métaux étudiés.....	194
V-3. Régénération de la colonne.....	195
V-3.1. Régénération de la colonne par différents éluants après saturation par les ions ferreux.....	196
V-3.2. Cycles de régénération de la brique-zéolite par les éluants NaCl suivi de NaOH	200

V-3.3. Régénération de la brique-zéolite en colonne après l'adsorption d'un mélange des métaux.....	202
V-3.4. Adsorption successive de métaux sur la brique-zéolite.....	204
V-4. Conclusion.....	206
Références bibliographiques.....	207
Conclusions et perspectives.....	211
Annexes.....	I
Annexe 1. Méthodes et techniques de caractérisation utilisées	II
Annexe 2. Cinétiques d'adsorption de métaux	IV
Annexe 3. Etalonnage du spectrophotomètre	VI
Annexe 4. Application du modèle de Thomas	VI
Annexe 5. Application du modèle BDST	VII
Annexe 6. Publications	VII

Liste des figures

Figure I-1: Représentation géographique de la RCA [2].....	5
Figure I-2 : Réseau hydrographique de l'Afrique Centrale dont la RCA [4].....	7
Figure I-3 : Barrages de Boali sur Mbali (RCA) [5].....	8
Figure I-4 : Taux de couverture en eau potable en milieu rural par préfecture [7].....	12
Figure I-5 : Différents types de forages et puits	12
Figure I-6 : Pollution en fer d'eaux de forage et de source	14
Figure I-7 : Elaboration des briques (Dehou, 2011)	18
Figure I-8 : Structure et propriétés de zéolites avec incorporation de cation Me^{n+} [26]	21
Figure II-1 : Zéolite A [7]	27
Figure II-2 : Principales unités de constructions secondaires (SBU) à la formation de zéolites ; ●—● représente les atomes tétraédriques dans la liaison T-O-T (avec T=Si ou Al) ...	28
Figure II-3 : Structures de trois zéolites différentes construites à partir des SBU	28
Figure II-4 : Structure de zéolite A (LTA) [16].....	33
Figure II-5 : Illustration schématique de la structure de type GIS de la zéolite P [28,29]	35
Figure II-6 (A) Spectre ESEM/EDS, (B) Image MEB et (C) cartographie Si-Al-Fe-K de la surface de brique brute	37
Figure II-7 : Evolution des teneurs en sodium sur les grains de brique traités à trois températures et à différentes concentrations de NaOH	40
Figure II-8: Teneurs en sodium sur les grains de brique traités à différentes concentrations NaOH en fonction de temps de chauffage	41
Figure II-9 : Teneurs en Si et d'Al libérées en solution durant l'activation de la brique	41
Figure II-10 : Images MEB et analyse élémentaire ESEM/EDS de la surface du sable	43
Figure II-11 : Images MEB/EDS et analyse élémentaire de la surface des grains de sable traités par NaOH (10g placé dans 40 cm ³ à différentes concentrations 0,4M ; 0,6M ; 0,8M et 1M durant 6 jours à 90°C)	45
Figure II-12 : Image MEB/EDS :(a) du cristal (point 1) obtenu sur les grains de sable et (b) zéolite Na-P2 observée par Thiquynhxuan Le et al. (2019) [42].....	46
Figure II-13 : Quantités du Si et d'Al libérées par le sable après traitements par NaOH	47
Figures II-14 : Analyse moyenne sur surface des grains de brique par MEB/EDS : (a) dans 0,1 mol.L ⁻¹ NaOH, (b) dans 0,4 mol.L ⁻¹ NaOH, (c) dans 0,6 mol.L ⁻¹ NaOH, (d) dans 0,8 mol.L ⁻¹ NaOH, (e) dans 1 mol.L ⁻¹ NaOH et (f) dans 1,5 mol.L ⁻¹ NaOH	48
Figures II-15 : Cartographies des éléments Si, Al, Na et Fe sur la surface des briques traitées en milieu alcalin (NaOH) à 90°C pendant 6 jours : (a) 0,1 mol.L ⁻¹ , (b) 0,4 mol.L ⁻¹ , (c) 0,6 mol.L ⁻¹ , (d) 0,8 mol.L ⁻¹ , (e) 1 mol.L ⁻¹ et (f) 1,5 mol.L ⁻¹ (image MEB)	50
Figure II-16 : Images par ESEM des zéolites obtenues sur des grains de briques après activation à 500°C pendant 6 jours à l'hydroxyde de sodium (a = 0,6M et b = 0,8M)	52
Figure II-17 : Syncrystallisation de cristaux cubiques et sphériques dans la brique activée à 0,8 mol.L ⁻¹ à 90°C pendant 6 jours	53

Figure II-18 : Image MEB de zéolites (NaA et NaP) sur la surface des grains de brique traités en milieu AlO_2Na ($2 \cdot 10^{-2}\text{M}$) dissous dans NaOH (0.6M)	54
Figure II-19 : Image ESEMMEB/EDS de zéolites formées sur la surface des grains de brique traités en milieu Na_2SiO_3 ($2 \cdot 10^{-2}\text{M}$) dissout dans NaOH (0.6M)	56
Figure II-20 : Micro-observation par ESEM/EDS de zéolites formées sur brique traitée en milieu Na_2SiO_3 ($2 \cdot 10^{-2}\text{M}$) dissout dans NaOH (0,6N)	57
Figure II-21 : Micro-observation par MEB/EDS de zéolites formées sur brique traitée en milieu Na_2SiO_3 ($2 \cdot 10^{-2}\text{M}$) dissout dans NaOH (0,6N) et analyse sur une distance de $85\mu\text{m}$ des éléments Si, Al et Na	57
Figure II-22 : Diffraction des rayons X des briques avant et après traitement en milieu alcalin à 90°C pendant 6 jours : BB (Brique Brute), BA1 (Brique Activée à $0,6\text{mol.L}^{-1}\text{NaOH}$) et BA2 (Brique Activée à $0,8\text{mol.L}^{-1}\text{NaOH}$)	59
Figure II-23 : Spectres micro-Raman de quelques régions ciblées de l'échantillon de briques traitée en milieu alcalin. Détection de particules presque pures telles que: quartz, rutile et anatase sur les figures II-23 (a), (c) et (d); un mélange de zéolite et de quartz sur la figure II-23 (e); un mélange de rutile, de quartz et de traces d'anatase sur la figure II-23 (f)	61
Figures II-24 A : Spectres RMN-MAS de ^{23}Na de la brique brute (a) ; la brique traitée à $0,6\text{mol/L}$ de NaOH (b) et la brique traitée à $0,8\text{mol/L}$ (c)	63
Figures II-24 B : Spectres RMN-MAS de ^1H de la brique brute (a) ; la brique traitée à $0,6\text{mol/L}$ de NaOH (b) et la brique traitée à $0,8\text{mol/L}$ (c)	64
Figures II-25 : Spectres RMN-MAS ^{29}Si de la brique brute (A) ; la brique traitée à $0,6\text{mol/L}$ de NaOH (B) et la brique traitée à $0,8\text{mol/L}$ (C).....	65
Figure III-1 : Illustration des structures et des tailles de l'ouverture des pores (anneaux à 8 membres) de la zéolite LTA (a) et (b) et de la Gismondine (c) et (d).....	74
Figure III-2 : Evolution des tailles des pores de la brique brute et des briques traitées à 90°C pendant 6 jours par NaOH à différents concentrations. (F : famille)	77
Figure III-3 : Distribution de la taille de pores des échantillons de briques zéolites.....	79
Figure III-4 : Volume poreux pour la brique brute (courbe bleue), les briques traitées par NaOH à $0,6\text{M}$ (courbe violette) et à $0,8\text{M}$ (courbe orange).....	80
Figure III-5 : PZC des briques zéolites par mesure du pH à deux forces ioniques (NaNO_3 : $0,0025\text{M}$ et $0,052\text{M}$).....	84
Figure III-6 : Détermination de PZC des briques zéolites par zétamétrie.....	85
Figure III-7 : (A) Evolution temporelle du pH dans 100 mL d'une solution de HCl $10\text{-}2\text{M}$ après ajout de $0,5\text{g}$ de brique activée par $0,6\text{M}$ de NaOH ; (B) Evolution temporelle de la conductance et de la quantité de H^+ fixé sur les grains de brique-zéolite	87
Figure III-8 : Modèles cinétiques de Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre appliqués à l'adsorption de protons H^+ sur la brique modifiée avec une solution de NaOH $0,6\text{M}$	90
Figure III-9 : Evolution des éléments chimiques (Al, Si et Na en mmol/g) des zéolites en milieu acide représentée par des histogrammes (a) et des courbes (b1 : $\text{Si} = f(\text{Na})$, b2 : $\text{Al} = f(\text{Na})$ et c : $\text{Si} = f(\text{Al})$)	93
Figure III-10 : Variation de H^+ consommé en fonction de Na^+ libéré par la zéolite ($\text{H}^+ = f(\text{Na}^+)$ en mmol/g).....	94
Figure III-11 : Isotherme : Fraction équivalente de H^+ en solution en fonction H^+ dans zéolite.....	95
Figure III-12 : Tracé de $\ln kc$ en fonction de la fraction équivalente de H^+ dans zéolite.....	96
Figure III-13 : Représentation de la fraction équivalente de H^+ en fonction de Si (en mmol/g, pour des $\text{pH} < 2,3$).....	97
Figure III-14 : Images MEB/EDS et analyse élémentaire ponctuelle sur certains points ou régions de la brique traitée(a) par $0,6\text{M}$ de NaOH puis (b) suivi par le traitement acide HCl $0,05\text{M}$	98
Figure III-15 : Spectre correspondant de l'image (b).....	99
Figure III-16 : images MEB et cartographie de la brique nouvellement traitée par NaOH $0,6\text{M}$	99
Figure IV-1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour des études cinétiques d'adsorption.....	105
Figure IV-2 : Cinétique d'adsorption des ions Fe^{2+} sur des grains de briques zéolités en solution aqueuse à différentes températures	106
Figure IV-3 : Modèles cinétique de Pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre appliqués à l'adsorption de fer sur la brique-zéolite.....	109
Figure IV-4 (A) : Relation entre la constante cinétique de second ordre (k_2) et le potentiel ionique (ϕ) des différents ions.....	111
Figure IV-4 (B) : Relation entre la constante de pseudo second ordre (k_2) et l'énergie libre de déshydratation d'ions métalliques.....	112

Figure IV-4 (C) : Constante cinétique de second ordre (k_2) en fonction de la première constante d'hydrolyse ($K_{Hydrolyse}$) (déprotonation).....	114
Figure IV-5 : Adsorption du fer (II) à différents pH.....	115
Figure IV-6 : Evolution du pH au cours des expériences de cibétiques d'adsorption de différents cations métalliques.....	115
Figure IV-7 : Représentation des diagrammes de diffusion intra-particulaire dans l'adsorption des métaux cationiques sur la brique activée en zéolite.....	117
Figure IV-8 : Représentation de la variation de $\ln K_D$ en fonction de $1/T$ pour la détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH° et ΔS°) de la réaction d'adsorption des métaux divalents (Pb^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur la brique activée en zéolite	120
Figure IV-9: Isothermes d'adsorption de Langmuir à température ambiante pour des cations bivalents sur la brique-zéolite	126
Figure IV-10 : Isothermes d'adsorption de Freundlich à température ambiante pour des cations bivalents sur la brique-zéolite	126
Figure IV-11 : Isothermes d'adsorption de Dubinin-Radushkevich à température ambiante pour des cations bivalents sur la brique modifiée en zéolite	129
Figure IV-12 : Echange ionique entre le Na^+ et Me^{2+} sur la brique modifiée en zéolite	130
Figure IV-13 : Relation entre les fractions molaires des différents ions adsorbés dans la zéolite et dissous dans la solution	134
Figure IV-14 : Courbe de sélectivité de Kielland pour l'adsorption des ions Ni^{2+}	136
Figure IV-15 : Courbe de sélectivité de Kielland pour l'adsorption des ions Fe^{2+}	137
Figure IV-16 : Courbe de sélectivité de Kielland pour l'adsorption des ions Cd^{2+}	137
Figure IV-17 : Courbe de sélectivité de Kielland pour l'adsorption des ions Pb^{2+}	138
Figure IV-18 : Histogrammes des capacités d'adsorption de différents ions métalliques en système binaire et tertiaire	141
Figure IV-19 : Répartition en pourcentage des espèces d'uranium (VI) pour une concentration totale de $10^{-3}M$ (Camacho et al 2010 [67], adapté à celle de Misaelides et al [68]).....	143
Figure IV-20 : Adsorption de l'uranium (VI) en fonction de pH	144
Figure IV-21 : Cinétique d'adsorption des ions UO_2^{2+} sur des grains de brique-zéolite en solution aqueuse à $25^\circ C$	145
Figure IV-22 : Isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich à $298^\circ C$ de l'uranyle sur la brique modifiée en zéolite	146
Figure IV-23 : Images MEB/EDS et analyse élémentaire de la surface des grains de brique-zéolite après adsorption d'Uranium	148
Figure IV-24 : Répartition des espèces du phosphate et d'arséniate en fonction du pH en solution aqueuse	150
Figure IV-25 : Evolution des concentrations de phosphates et d'arséniates adsorbées sur la brique-zéolite en fonction du pH	151
Figure IV-26 : Pourcentage d'élimination de phosphates et d'arséniates sur la brique-zéolite en fonction du pH	152
Figure V-1 : Dispositif utilisé pour les expériences sur colonne (expériences avec Pb^{2+}).....	159
Figure V-2 : Influence de variation d'hauteur de l'adsorbant (brique recouverte de zéolite) sur le temps de service de la colonne. Le débit est fixé à $2,5mL/min$	162
Figure V-3 : Influence du débit de filtration sur l'adsorption du plomb (II)	164
Figure V-4 : Variation des débits de l'effluent de sortie en fonction du temps de sortie pour les concentrations : $t_b = 5\%$ de la concentration initiale (C_0), $t_{50\%} = 50\%$ de la C_0 et $t_e = 90\%$ de la C_0	165
Figure V-5 : Influence de concentration initiale de Pb^{2+} sur le processus d'adsorption	166
Figure V-6 : comparaison des différentes étapes de la cinétique d'adsorption en fonction des concentrations	167
Figure V-7: Variation de $\ln((C_0/C)-1)$ en fonction du volume pour les différentes hauteurs de la colonne	170
Figure V-8 : Variation de $\ln(C_0/C)-1$ en fonction du volume pour les différentes débits	172
Figure V-9 : les temps de service t_e (en vert), $t_{50\%}$ (en rouge) et t_b (en bleu) en fonction de la hauteur de la colonne	176
Figure V-10 : Variation de temps de service de la colonne en fonction de l'inverse de la vitesse	178
Figure V-11 : Représentation des différentes zones d'adsorption du lit adsorbant durant la filtration	182
Figure V-12 : Dispositif expérimental utilisé pour la régénération de Fe^{2+}	188
Figure V-13 : comparaison de l'affinité des différents métaux adsorbés sur la brique traitée	189

Figure V-14 : Quantité totale des métaux fixée par gramme sur la brique-zéolite	190
Figure V-15 : Comparaison des capacités de différents métaux par batch et colonne.....	190
Figure V-16 : Corrélation entre la quantité totale fixée des métaux et la vitesse de déplacement de la zone d'adsorption	195
Figure V-17 : Evolution de la concentration en fer(II) désorbé en fonction du volume d'éluant NaCl (1,5mol/L) et NaClO (1/100)	198
Figure V-18 : Courbes d'adsorption de Fe(II) avant et après régénération de la brique activée en zéolite, soit avec NaCl suivi d'une solution basique (NaHCO ₃ , NaOH), soit avec NaClO	200
Figure V-19 : Courbes d'adsorption de Fe(II) sur la brique modifiée en zéolite, obtenues après différents cycles de régénération de la colonne par l'éluant NaCl suivi de NaOH	201
Figure V-20 : Capacités d'adsorption d'un mélange des ions métalliques Fe ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ et Ni ²⁺ avant et après la régénération de la colonne contenant la brique recouverte de zéolite	203
Figure V-21 : Images MEB/EDS et analyse élémentaire de la surface des grains de brique-zéolite après adsorption d'un mélange quaternaire des métaux (Fe ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺ et Zn ²⁺)	203
Figure V-22 : Concentration en Ni ²⁺ de l'effluent de sortie lors d'une percolation avec une solution de nitrate de nickel	205
Figure V-23 : Concentrations en Cd ²⁺ et Ni ²⁺ de l'effluent de sortie après percolation par une solution de nitrate de cadmium sur brique-zéolite saturée en Ni ²⁺	205
Figure V-24 : Concentrations en Cd ²⁺ Pb ²⁺ et Ni ²⁺ de l'effluent de sortie après percolation par une solution de nitrate de plomb sur brique-zéolite saturée en Ni ²⁺ et Cd ²⁺	206

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Débits moyens annuels minimaux de l'Oubangui et de ses principaux affluents.....	8
Tableau II-1 : Principales caractéristiques des zéolites les plus connues	30
Tableau II-2 : Composition chimique du sol et de la brique (DL : détection limite)	37
Tableau II-3 : Analyse chimique du sable avant et après traitements par NaOH	43
Tableau II-4 : Valeurs moyennes calculées des compositions chimiques élémentaires moyennes de la surface des grains de brique traités à différentes concentrations NaOH	49
Tableau II-5 : Valeurs en pourcentage atomique (At%) des compositions chimiques élémentaires de la brique activée à 0,8 mol.L-1 de NaOH	53
Tableau II-6 : Valeurs en pourcentage atomique (At%) des compositions chimiques élémentaires des grains de brique traités en présence de AlO ₂ Na (2.10 ⁻² M) dissous dans NaOH (0,6M)	55
Tableau II-7 : Valeurs en pourcentage atomique (At%) des compositions chimiques élémentaires des grains de brique traités en présence de Na ₂ SiO ₃ (2.10 ⁻² M) dissous dans NaOH (0,6M).....	56
Tableau III-1 : Caractéristiques de taille mésopores des échantillons de briques	78
Tableau III-2 : PZC des briques zéolites obtenues par mesure de variation de la force ionique et par Zétamétrie	85
Tableau III-3 : Paramètres cinétiques du Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre calculés lors de l'adsorption de protons H ⁺ sur la brique modifiée	91
Tableau III-4 : Données expérimentales de briques-zéolites en milieu acide. (*) pH corrigé en tenant compte des concentrations d'acide préparées et des calculs à partir de la formule de Debye Hückel	92
Tableau III-5 : données des analyses élémentaires ponctuelles sur certains régions ciblées en carrés jaunes de la figure III-14 b (traitement par acide HCl 0,05M)	99
Tableau III-6 : Analyses chimiques des briques traitées par NaOH (0,6M) puis HCl (0,05M) et ensuite retraitées par NaOH (0,6M)	100
Tableau IV-1 : Les paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre et l'énergie libre de la déshydratation déterminés pour les différents métaux lourds à 298 K (*) : énergies libre de déshydratation pour les métaux divalents reportés par Kepp [4] .	110
Tableau IV-2 : Concentrations, pH, et % des formes libres et complexées finaux des différents métaux (calculées à partir du produit de solubilité et de la première constante d'hydrolyse (Me ²⁺ + H ₂ O / Me(OH) ⁺ + H ⁺)).	113
Tableau IV-3 : Constantes de vitesse de diffusion intra-particulaire pour l'absorption de cations divalents sur la brique-zéolite à température ambiante.....	118

Tableau IV-4 : Les paramètres thermodynamiques de la réaction d'adsorption des métaux divalents sur la brique-zéolite à différentes températures	121
Tableau IV-5 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'absorption des ions divalents sur la brique-zéolite à température ambiante	125
Tableau IV-6 : Paramètres déterminés à partir du modèle de Dubini-Radushkevich	129
Tableau IV-7 : Comparaison des capacités d'adsorption de la brique avec celles reportées dans la littérature pour les zéolites	131
Tableau IV-8 : Constantes et énergies standards de Gibbs pour l'adsorption de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} et Ni^{2+} sur la brique-zéolite	139
Tableau IV-9 : Comparaison de l'énergie standard de Gibbs sur l'adsorption du plomb sur la brique-zéolite avec celles reportées dans la littérature pour les zéolites	140
Tableau IV-10 : Capacité d'adsorption des ions métalliques en interaction avec la brique activée en système binaire et tertiaire	140
Tableau IV-11 : Paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour l'uranium à 298 K	145
Tableau IV-12 : Constantes de Langmuir et Freundlich obtenues à 298K pour l'adsorption de l'uranium (UO_2^{2+}) sur brique activée en zéolite par l'hydroxyde de sodium	147
Tableau V-1 : Paramètres relatifs à l'influence de la variation d'hauteur de l'adsorbant sur les temps de service de la colonne	163
Tableau V-2 : Données expérimentales relatives aux effets de débit de filtration sur l'adsorption de plomb (II) sur les grains de brique zéolite 0,6M de NaOH	165
Tableau V-3 : Données expérimentales relatives à l'influence de la concentration sur l'adsorption de Pb^{2+}	167
Tableau V-4 : Paramètres déduits du modèle de Thomas sur l'adsorption de Plomb (II) sur les grains de brique-zéolites à 0,6M de NaOH	170
Tableau V-5 : Paramètres d'adsorption du Pb^{2+} déduits par le modèle de Thomas pour les différents débits	173
Tableau V-6 : Paramètres d'adsorption de Pb^{2+} par le modèle BDST	176
Tableau V-7 : Paramètre d'adsorption du Pb^{2+} déduits par le modèle de BDST pour les différents débits de filtration	178
Tableau V-8 : Comparaison des résultats obtenus à partir des modèles Thomas et BDST	181
Tableau V-9 : Influence de la hauteur de la colonne sur les paramètres de la zone d'adsorption	184
Tableau V-10 : Influence du débit de la colonne sur les paramètres de la zone d'adsorption	185
Tableau V-11 : Influence de la concentration du métal à filtrer dans la colonne sur les paramètres de la zone d'adsorption	186
Tableau V-12 : Paramètres d'adsorption des métaux sur colonne.....	189
Tableau V-13 : Paramètres d'adsorption des métaux décrit à partir du modèle de Thomas sur grains de brique-zéolite	191
Tableau V-14 : Paramètres d'adsorption sur colonne des métaux déduits du modèle de BDST	192
Tableau V-15 : Série d'affinité d'adsorption des métaux pour différents adsorbants	193
Tableau V-16 : Comparaison des paramètres de la zone d'adsorption pour la brique-zéolite	194
Tableau V-17 : Paramètres d'efficacité d'adsorption avant et après régénération obtenus lors d'un premier cycle d'adsorption/désorption du fer(II) en utilisant successivement différents éluants chimiques	199
Tableau V-18 : Paramètres d'efficacité d'adsorption et désorption après 1ère régénération du support par NaCl suivi de $NaHCO_3$	203
Tableau V-19 : Images MEB/EDS et analyse élémentaire de la surface des grains de brique-zéolite après adsorption d'un mélange quaternaire des métaux (Fe^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+})	204

Liste des abréviations

RCA : République Centrafricaine
 PNUD : Programme des Nations Unies pour le Développement
 IDH : Indice de Développement Humains
 DGH : Direction Générale de l'Hydraulique
 GWP : Global Water Partnership
 SODECA : Société de Distribution d'Eau en Centrafrique
 OMS : Organisation Mondiale de la Santé

JECFA : Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (Comité international mixte FAO/OMS d'experts sur les additifs alimentaires)
FAO : Food and Agriculture Organisation, (Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture)
USEPA : United States Environmental Protection Agency (Agence Indépendante du Gouvernement des Etats-Unis)
ONG: Organisation Non Gouvernementale
PZC: Point Zéro Charge
ICP-AES: Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
DRX: Diffraction des Rayons X
ESEM: Environnemental Scanning Electron Microscopie
MEB/EDS: Microscope Electronique à Balayage/Energy Dispersive Spectroscopy
BJH: Barrett-Joyner-Halenda
BET: Brunauer, Emmett and Teller
RMN MAS: Résonance Magnétique Nucléaire couple au Spectrometrie de Masse
TMS: Tétraméthylsilane
XPS: X-ray Spectroscopy Photoelectronique : Spectroscopie Photoélectronique par Rayon X
BDST : Bed Depth Service Time
PI : Potentiel Ionisation
RH : Rayon d'Hydratation
PC : Plan de Cisaillement
IEP : Isoelectique Point (Point Isoélectrique)
PZSE : Point of Zero Salt Effect
EDTA: Ethylène Diamine Tétra Acétique

Introduction

L'eau est présentée sur Terre sous de multiples formes. Son usage, son cycle, ce qu'elle représente pour les différentes populations humaines apparaissent sous de multiples dimensions, y compris culturelles. Cet or bleu apparaît cependant noir dans différentes régions du monde suite aux nombreuses problématiques environnementales et politiques venant entacher ses usages les plus communs. Ainsi, le changement climatique et la réduction des ressources en eau, l'usage des sols et la pollution des cours d'eau et des nappes par des substances toxiques, l'irrigation non contrôlée, l'eau impropre naturellement à la consommation humaine, les sécheresses croissantes ruinant toutes formes de vie, sont autant de facteurs à l'origine d'un stress hydrique pour une partie de l'humanité tant au niveau quantitatif que qualitatif. Ces diverses pollutions de l'eau d'origines industrielles, urbaines ou agricoles sont à l'origine de maladies hydriques et de contaminations ponctuelles ou diffuses pour les populations concernées. Pour résoudre les problèmes liés à l'accès à l'eau destinée à la consommation humaine, chaque pays dépense des sommes considérables pour épurer, traiter et rendre potable cette denrée rare et indispensable à la vie.

Disposer d'eau potable à domicile reste encore un luxe inaccessible pour une bonne partie de la population sur Terre. Les pénuries d'eau ou sa mauvaise qualité et le manque de sanitaires ont un impact négatif sur la sécurité alimentaire, sur les choix de vie et sur les chances en matière d'éducation pour les familles pauvres à travers le monde. Selon le rapport de l'ONU-Eau (2019), à l'heure actuelle, plus de 2 milliards de personnes risquent d'avoir un accès réduit aux ressources en eau douce et d'ici 2050, au moins une personne sur quatre vivra probablement dans un pays touché par une pénurie chronique ou récurrente d'eau douce. La sécheresse affecte certains des pays les plus pauvres du monde, aggravant la faim et la malnutrition [1].

La République Centrafricaine (RCA) fait partie des pays du monde où le taux de couverture des services d'alimentation en eau potable et d'assainissement est le plus faible. Ce pays ne dispose ainsi que d'une seule station de traitement de potabilisation

d'eau opérationnelle, (La SODECA, Société de Distribution d'Eau en Centrafrique) localisée dans sa capitale, Bangui. A cela s'ajoute des microsystemes d'adduction d'eau potable (également gérés par la SODECA) dispersés dans 7 villes du pays. Certains de ces microsystemes (forage couplé avec des Kiosques Bornes Bontaines, KBF) ne sont toutefois pas opérationnels. Selon la Direction Générale de l'Hydraulique (DGH), environ 70% de la population centrafricaine ne dispose pas d'accès à l'eau potable les obligeant à puiser directement l'eau dans des sources naturelles et puits et même de rivières, toute non contrôlée sans traitements. Ce type de consommation engendre ainsi un risque aigu de maladies hydriques, principalement au sein de la population rurale. La question se pose alors cruellement d'une mise en place rapide et urgente de traitements de ces eaux.

Pour purifier l'eau, différentes méthodes de traitement existent et ont été testées. Parmi ces méthodes, on retrouve principalement l'échange d'ions, la coagulation chimique, la filtration sur membrane, la précipitation chimique, [2,3] et la biosorption [4,5]. Depuis quelques années, les traitements de l'eau grâce à des nouvelles technologies d'adsorption plus simples se sont révélés plus efficaces et de moindre coût. Elles permettent une mise en œuvre facile et une maintenance simple, accessible pour des populations pauvres et rurales dans les pays en voie de développement [6-9].

Des travaux récents ont montré que la brique cuite, fabriquée artisanalement dans la région de Bangui en RCA, peut être utilisée comme support adsorbant après avoir été modifiée par un traitement acide suivi d'un dépôt de ferrihydrite. Ces travaux ont été menés, d'abord par M. S.C. Dehou (thèse soutenue à Lille en décembre 2011) [10] qui, a mis en évidence les caractéristiques adsorbantes de la brique vis-à-vis des ions ferreux présents à des teneurs relativement élevées dans les eaux de forage à Bangui. Ils ont ensuite été poursuivis par M. O. Allahdin (thèse soutenue à Lille en octobre 2014) [11] qui a pu montrer, qu'à partir de cet adsorbant, d'autres ions métalliques, comme Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} et UO_2^{2+} , des ions phosphates (PO_4^{3-}) et des colorants organiques (bleu de méthylène) peuvent également être éliminés de l'eau.

Dans cette étude, la technique d'adsorption sur de la brique modifiée a encore été choisie en raison de sa facilité, son efficacité, son coût [12] et surtout parce que ce matériau est largement accessible à la population rurale de ces pays.

Ainsi, la brique cuite, fabriquée artisanalement à partir de sols locaux a été modifiée en milieu alcalin et à chaud dans le but de former des zéolites. La synthèse de ces cristaux est actuellement un champ de recherche qui retient une immense attention de la part des chercheurs à travers le monde en raison de leur importance dans diverses applications industrielles, en particulier grâce à leur potentiel d'adsorption et de séquestration. La brique recouverte de zéolites a été utilisée dans cette étude pour travailler sur l'élimination de divers cations métalliques : Fe^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} et UO_2^{2+} ainsi que des ions phosphates et arséniate.

Le premier chapitre s'attache à donner une description de la République Centrafricaine et de ses accès à l'eau potable dans les milieux urbains et ruraux. Un bref aperçu est également mentionné dans ce chapitre sur la description de l'activation de la brique en milieu acide suivi d'un dépôt ferrihydrite et en milieu alcalin et à chaud en vue de sa transformation en zéolite.

Le deuxième chapitre rappelle la composition chimique et minérale du sol brut et de la brique cuite ainsi que celle de la brique activée dans la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à chaud, et l'état de cristallisation de la zéolite à la surface de la brique. L'influence du sable en milieu alcalin à chaud est également étudiée en vue montrer son implication dans le traitement de la brique.

Les propriétés physicochimiques des briques activées en suspensions dans un milieu aqueux à travers la porosité et les comportements physicochimiques des zéolites en milieu acide sont étudiés dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré aux études des mécanismes d'adsorption des métaux sur la brique recouverte de zéolite. A cet effet, sont observées les caractéristiques cinétiques et thermodynamiques des processus mis en œuvre.

Finalement le cinquième chapitre présente les propriétés adsorbantes de la brique recouverte de zéolite vis-à-vis de différents cations métalliques seuls ou en mélange dans le but de pouvoir déterminer les performances d'adsorption et améliorer les paramètres de la filtration. Ces propriétés sont observées et étudiées sur une colonne à lit fixé à partir des modèles mathématiques de Thomas et de Bohart-Adams. L'efficacité de la désorption des ions métalliques sur l'adsorbant à partir de différents éluants est également examinée.

Référence bibliographique

- 1- <https://www.un.org/sustainabledevelopment/fr/water-and-sanitaire/>
- 2- T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.-H. Lo, S. Babel, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 83-98.
- 3- F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 407-418.
- 4- S. Singh Ahluwalia, D. Goyal, Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater *Bioresource Technology* 98 (2007) 2243-2257.
- 5- W.S. Wan Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review, *Bioresource Technology* 99 (2008) 3935-3948.
- 6- S.E. Baley, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research* 33 (1999) 2469-2479.
- 7- S. Babel, T. A. Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review, *Journal of Hazardous Materials B97* (2003) 219-243.
- 8- I. Ali, V.K. Gupta, Advances in water treatment by adsorption technology, *Nature Protocols* 1(6) (2006) 2661-2667.
- 9- A. Tripathi, M.R. Ranjan, Heavy metal removal from wastewater using low cost adsorbents, *Bioremediation & Biodegradation* 6(6) (2015) 1-6.
- 10- S.C. Dehou, Etude des propriétés d'adsorption des oxyhydroxydes de fer déposés sur un support naturel (la brique) : « Application à l'élimination du fer dans les eaux de forages en République Centrafricaine ». Thèse : 60-65.
- 11- O. Allahdin, Elimination (par adsorption sur la brique activée) de polluants métalliques dans les eaux de la République Centrafricaine et les pays en voie de développement. Aspect texturaux, physicochimiques (électro)cinétiques et thermodynamiques. Thèse (2014).
- 12- Mohan D. and Chander S., Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite-a low cost sorbent. *J. Hazard. Mater.* (2006) 1545-1553.

Chapitre I
Potabilisation des eaux : Contexte de
l'étude

CHAPITRE I

Potabilisation des eaux : Contexte de l'étude

L'objet de ce mémoire est la déferrisation et l'élimination de polluants métalliques des eaux de forages ou de puits dans les zones rurales de la République Centrafricaine (RCA), par des techniques simples, peu coûteuses en utilisant un matériau accessible dans tous les pays en voie de développement.

I-1. Présentation de la République Centrafricaine

La République Centrafricaine (RCA) appelée en sangö (langue nationale) *Ködörösêse tî Bêafrîka*, est un pays enclavé de 623 000 km², situé entre l'équateur et le tropique du cancer, entre les latitudes nord 2°15 et 11°01 et les longitudes Est 14°20 et 27°45 [1]. La République Centrafricaine (Figure I-1) est limitée à l'ouest par le Cameroun sur 797 Km, au nord par le Tchad sur 1197 Km, à l'Est par le Soudan du sud 1165 Km et au sud par le Congo Démocratique (Ex- Zaïre) et le Congo Brazzaville sur respectivement (Ouest-Nord) 1577 Km et (Sud-Est) 467 Km [1].



Figure I-1: Représentation géographique de la RCA [2]

La RCA est composée de 16 préfectures, et sa capitale Bangui est structurée en communes urbaines avec huit arrondissements. Fondée en 1889, la ville de Bangui est

située entre 4°20' et 4°30' de latitudes Nord et entre 18°30' et 18°45' de longitudes Est, et compte aujourd'hui plus de 1 000 000 d'habitants.

Ancienne colonie française sous le nom de l'Oubangui Chari, la RCA est devenue indépendante en 1960. Riche en ressources naturelles mais avec un équilibre politique et social précaire, la RCA est la proie d'un conflit politico-militaire avec de nombreux coups d'état, de mutineries qui ne l'ont pas permis aujourd'hui de profiter de ses richesses peu ou mal exploitées.

Selon le Programme des Nations Unies pour le Développement (PNUD) sur l'Indice de Développement Humain (IDH), la République Centrafricaine est classée 178^{ème} dans le rapport 2018 sur les 189 pays et territoires étudiés. Elle a un IDH de 0,381 et fait partie de la catégorie « Faible ». Du point de vue social, les centrafricains vivent avec moins de 500.00 Francs CFA (0,67 euro) par Jour et le Revenu National Brut (RNB) par habitant est de 663 Dollars (\$). 67,2% de la population centrafricaine vit en dessous du seuil de pauvreté dont 72% en milieu rural et 55% en milieu urbain. Le taux de scolarisation en 2007 était de 51,4% et 31% obtiennent un diplôme. Le taux d'alphabétisation pour les personnes de 15-24 ans est de 50,7% chez les garçons et 24,4% chez les filles. Le taux de mortalité infantile est de 106 pour mille, le taux de mortalité infanto juvénile à 176 pour mille [3].

Les premières ressources minières de la RCA sont le diamant, le bois et l'or. Elle possède également des gisements d'uranium et de pétrole encore inexploités. Le bois d'acajou constitue l'une des principales exportations. Presque toutes les espèces animales de l'Afrique tropicale sont présentes dans ce pays, notamment à l'est, dans les réserves nationales aujourd'hui dévastées suite aux événements politico-militaires.

I-2. Ressources en eau de la République Centrafricaine

I-2.1. Ressources en eau de surface

La république centrafricaine ne manque pas d'eau. En effet, les pluies sont abondantes, la pluviométrie moyenne annuelle s'élève de 800 mm au nord-est du pays et à 1800 mm au sud-ouest [4]. Sur la base d'une pluviométrie moyenne annuelle de 1500 mm pour l'ensemble du pays et selon les données de la Direction Générale de l'Hydraulique (DGH), la RCA reçoit 746,4 milliards de m³ d'eau par an en précipitations [4].

Une autre richesse en eau de la République Centrafricaine est son réseau hydrographique dense (Figure I-2) couvrant presque tout le territoire national. Ce réseau est subdivisé en deux grands bassins qui partagent le pays en deux parties d'Est en Ouest.

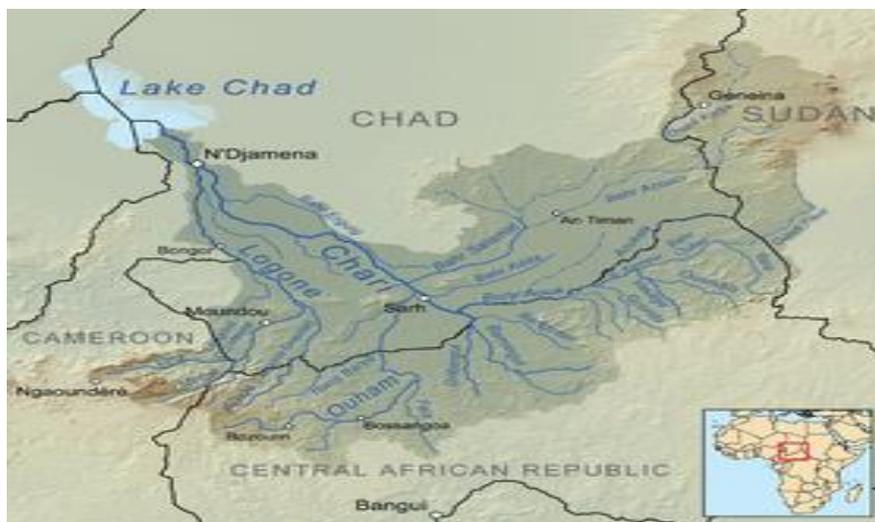


Figure I-2 : Réseau hydrographique de l'Afrique Centrale dont la RCA [4]

La RCA compte deux grands réseaux hydrographiques. Il s'agit des bassins du Lac Tchad et celui du fleuve Congo. Les cours d'eau du bassin du Tchad sont caractérisés par des crues importantes entre Juillet et Septembre et des étiages étalés sur le reste de l'année. Les affluents de la Logone orientale ont un débit annuel moyen de $250 \text{ m}^3/\text{s}$; les affluents du Chari (l'Ouham et l'Aouk) connaissent des variations annuelles de débits considérables : $50 \text{ m}^3/\text{s}$ en Mars-Avril et $800 \text{ m}^3/\text{s}$ d'Août à octobre pour l'Ouham. La plupart des cours d'eau s'étale sur des plaines inondables en saison des pluies.

La RCA compte également des lacs, des zones humides ainsi que des retenues artificielles. Selon une étude nationale en 1994 [3], il y avait 3260 étangs productifs utilisés en pisciculture pour une superficie totale de 75 hectares. Le lac des caïmans est utilisé uniquement à des fins touristiques (les données des caractéristiques physiques ne sont pas disponibles). Il existe 12 retenues collinéaires utilisées en hydraulique pastorale avec une capacité de 60.000 m^3 chacune soit un total 720.000 m^3 réparties sur 4 préfectures d'élevage.

Il existe trois barrages très proches situés dans le bassin de l'Oubangui Chari sur le même site pour la production d'électricité dans le pays. Le barrage de Boali III (Figure

I-3), très récent a une capacité totale de 250 millions de m³ par an et permet de régulariser les barrages anciens Boali I et II beaucoup plus petits.

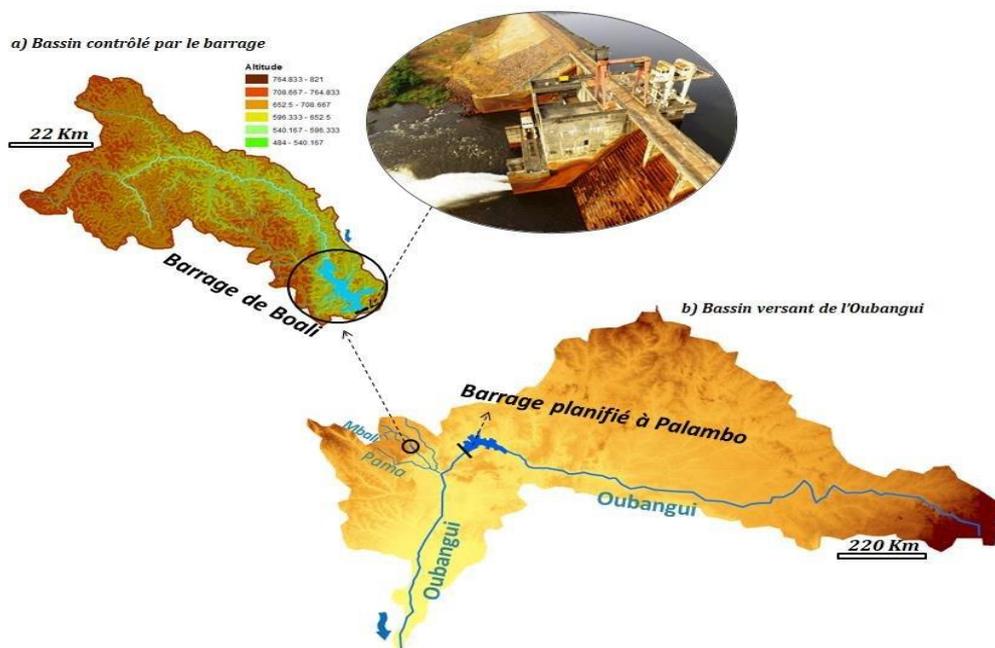


Figure I-3 : Barrage de Boali sur Mbali (RCA) [5]

L'Oubangui est une rivière et un affluent majeur du fleuve Congo en Afrique centrale. Elle s'écoule vers l'ouest formant la frontière entre la RCA et la RDC (République Démographique du Congo). Une estimation quantitative de ces ressources en eau de surface pour cette production est basée sur les débits moyens annuels minimaux de cette rivière et de ses principaux affluents (Tableau I-1).

Tableau I-1 : Débits moyens annuels minimaux de l'Oubangui et de ses principaux affluents [4].

RIVIERES	LOCALITES	SUPERFICIE BASSIN VERSANT	DEBIT MOYEN ANNUEL MINIMAL	ANNEE D'OBSERVATION	LAME EQUIVALENTE
		Km ²	m ³ /s		mm
OUBANGUI	BANGUI	488500	2193	1990-1991	142
OUBANGUI	ZINGA	521900	2319	1990-1991	140
MBOMOU	ZEMIO	27700	82	1990-1991	94
OUBANGUI	DEMBIA	19590	51,6	1989-1990	83
CHINKO	RAFAÏ	52060	101	1987-1988	61
MBARI	LOUNGOUBA	23600	49,8	1987-1988	67
KOTTO	KEMBE	77750	142	1987-1988	58
OUBANGUI	BAMBARI	29730	63,1	1987-1988	67
KEMO	POSSEL	13470	14,8	1987-1988	35
MPOKO	ZONGO/BIMBO	23890	94	1990-1991	124
LOBAYE	MBATA	30300	173	1987-1988	180

Il n'existe pas d'observations des débits du Chari et de ses affluents pendant la même période d'étude. Néanmoins, par comparaison avec les débits d'eau calculés pour les affluents de l'Oubangui, on estime les ressources minimales en eaux superficielles de la République Centrafricaine à 47.130 millions de m³/an.

I-2.2. Ressources en eaux souterraines

Plusieurs propositions ont été faites pour la répartition et la classification des grands ensembles hydrogéologiques de la Centrafrique. La dernière en date intitulée "les eaux souterraines de la RCA" [5] retient quatre grandes unités hydrogéologiques : (1) formations non carbonatées précambriennes, (2) formations carbonatées précambriennes, (3) formations gréseuses mésozoïques et (4) formations sableuses et argileuses tertiaires et quaternaires.

La source principale de renouvellement des ressources en eaux souterraines provient des précipitations. Une fraction fixe des précipitations s'infiltré à la surface du sol, renouvelle l'eau des réservoirs souterrains et entretient le débit de l'écoulement souterrain.

D'après le rapport, pour 1500 mm de pluie par an, environ 500 à 600 mm s'écoulent sur le sol et s'infiltrent dans le sous-sol, alimentant les nappes souterraines et ceci sur environ 80% du pays. Une étude de la Direction Générale de l'Hydraulique (DGH) des ressources régulatrices du bassin versant, donne une estimation de la quantité d'eau des quatre grandes unités hydrogéologiques [6]:

- Les formations du Précambrien, non carbonatées, terminal indifférencié du bassin versant de la Ouaka en amont de Bambari (figure I-1) disposent de ressources renouvelables de l'ordre de 60.000 m³/km²/an [6] et le volume global des ressources contenues dans cette formation serait de l'ordre de 24 milliards de m³/an.
- Pour le Précambrien terminal carbonaté du bassin de la M'Poko en amont de Bangui, les ressources renouvelables approchent 115.000 m³/km²/an. Le volume global des ressources contenues dans cette formation serait de l'ordre de 6,3 milliards de m³/an [7-8].

- Pour les grès mésozoïques qui forment le substratum du bassin de la Lobaye en amont de Mbata (grès de Carnot), elles sont de l'ordre de 50.000 m³/km²/an [6]. Sur plusieurs années, les fluctuations des ressources régulatrices peuvent dépasser 200.000 m³/km²/an dans ces mêmes formations. Le volume global des ressources de cette formation serait de l'ordre de 4,5 milliards de m³/an.
- Pour les formations sableuses et argileuses, elles sont localisées sur les plaines d'épandages et les alluvions récentes [6-9]. La diversité des formations pédologiques peu exploitées actuellement devrait être des ressources potentielles d'exploitation.

I-3. Accessibilité à l'eau potable en zone urbaine et rurale en RCA

Les estimations des taux de couverture en eau potable en RCA sont très discordantes selon les sources. Les données récoltées sont issues principalement de la Direction Générale de l'Hydraulique (DGH) du Ministère des Mines, de l'Énergie et de l'Hydraulique (MMEH). La DGH fonde ses estimations des taux d'accès sur un inventaire des infrastructures d'eau potable existantes.

I-3.1. Accès à l'eau potable en milieu urbain

En milieu urbain, le taux d'accès à l'eau potable reste très faible. Le service d'alimentation en eau potable ne dispose que d'une seule station de production d'eau potable localisée à Bangui, et de sept petites-stations en milieu rural gérées par la Société de Distribution de l'Eau en Centrafrique (SODECA). Depuis que la société française (SAUR) s'est retirée, la SODECA a été créée le 08 Octobre 1991 avec pour objet la gestion des services d'eau potable et industrielle, la réalisation des travaux en rapport avec la distribution d'eau et l'aménagement urbain.

L'accessibilité à l'eau potable en RCA est caractérisée par une pénurie d'eau potable dans la plupart des villes du pays. A Bangui, seulement 36,5% de la population ont accès à l'eau distribuée par la SODECA alors que les besoins en eau potable ont significativement augmenté à cause de l'arrivée massive à Bangui des populations fuyant les conflits politico-militaires dans l'arrière-pays. L'Etat a confié à la SODECA l'exploitation des systèmes d'eau potable dans les sept villes de la RCA : Bambari,

Berberati, Bossangoa, Bouar, Bozoum, Carnot et Ndélé. Ce sont les seules villes du pays disposant d'un système d'alimentation en eau potable. Ainsi, la DGH [4] estime le taux d'accès en eau potable en milieu urbain à 27,6% et constate que depuis 1990, 44 000 personnes en moyenne acquièrent chaque année un accès à l'eau potable, alors qu'il en faudrait 267 000 par an pour atteindre l'Objectif de Développement Durable (ODD) n°6 des Nations Unies, qui a pour ambition de garantir pour chaque habitant un accès universel à l'eau potable, à l'assainissement et à l'hygiène [10]. La cible 6.1 est d'ici 2030, « d'assurer l'accès universel et équitable à l'eau potable, à un coût abordable ». D'après le Rapport de suivi des ODD de 2018, [10], « plus d'un tiers des pays dont la RCA ne répondront pas totalement à cette ambition pour parvenir à un accès universel à l'eau potable de tous les foyers d'ici à 2030».

D'après le rapport de Global Water Partnership (GWP) de juin 2010, [11], l'utilisation de l'eau en milieu urbain pour les usages domestiques est évaluée à 8 939 885 m³ d'eau par an à partir des données d'exploitation de la société de distribution d'eau et les données des forages réalisés dans les villes secondaires.

I-3.2. Accès à l'eau potable en milieu rural

En milieu rural, beaucoup de forages ont été réalisés dans le cadre de plusieurs projets d'approvisionnement en eau potable telles les 200 forages environ dans les préfectures de la Lobaye et de l'Ombella M'Poko, financés par le Fonds des Nations Unies pour le l'Equipement (FENU), les 1500 forages principalement dans les préfectures de l'Ouham et de la Nana Gribizi financés par l'Unicef et les forages dans les préfectures de l'Ouham Pendé, de l'Ouham et de la Basse Kotto financés par la coopération allemande GTZ et d'autres partenaires isolés comme les congrégations religieuses. La répartition de ces forages à travers le pays est inégale (Figure I-4) et a été faite en fonction de la densité de population. Il n'existe pas de mini-stations de potabilisation derrière ces forages.

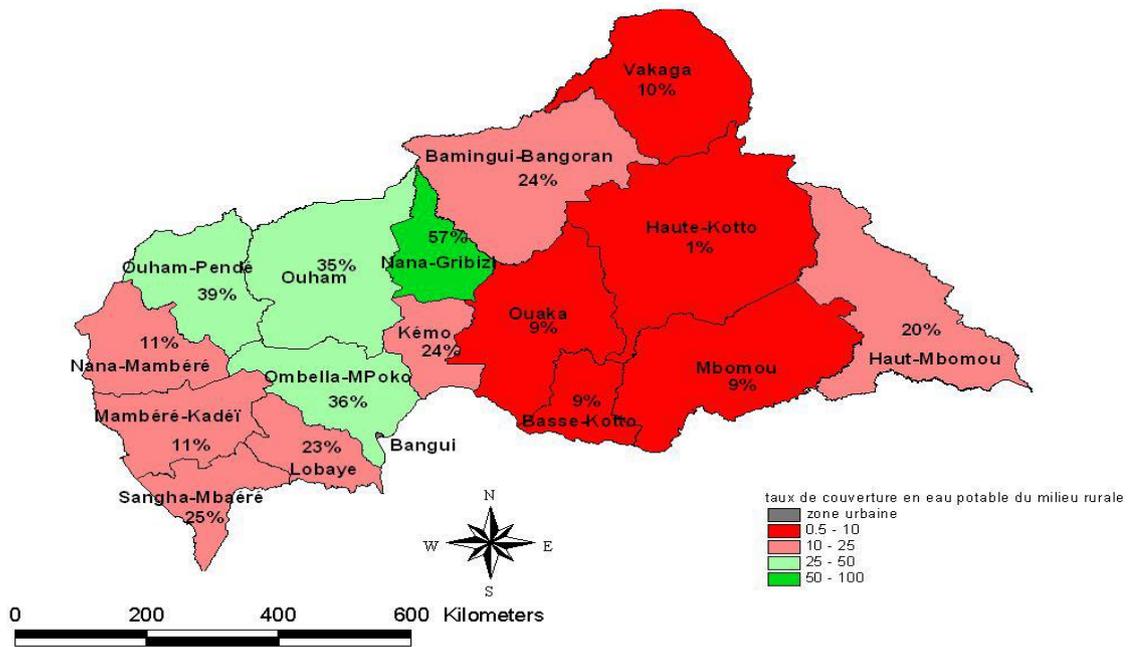


Figure I-4 : Taux de couverture en eau potable en milieu rural par préfecture [7]

Ainsi jusqu'en 2008, la région du centre, la plus peuplée du pays bénéficie des trois quarts des forages réalisés, soit environ 2300. Il s'agit des préfectures de l'Ouham (700 forages), de la Nana Gribizi (550), de la Lobaye (389) et de l'Ombella Mpoko (320), Kémo (220) et de la Basse Kotto(146) [5].

Des forages modernes et des puits traditionnels existent dans tout le pays (Figure I-5) mais d'une manière disparate, leur nombre exact n'est pas connu. On peut estimer qu'un puits fournit en moyenne de l'eau à 10 habitants. Certaines eaux des forages et puits est consommée parfois sans aucun traitement. Toutefois il faut dire que certains ONGs du local passent de temps en temps pour désinfecter ces eaux.



Figure I-5 : Différents types de forages et puits

D'après le rapport du GWP édité en juin 2010 [11], l'utilisation des eaux de puits en milieu rural a été évaluée par estimation de la production journalière d'un forage équipé d'une pompe à motricité humaine. Elle s'élève à environ 5 m³ par jour. Pour les puits aménagés, équipés de pompe à motricité humaine ou non, la même estimation est utilisée, soit 5,13 Mm³ d'eau par an pour l'ensemble des puits sur le territoire rural. Ainsi, la DGH estime le taux d'accès en eau potable en milieu rural à environ 32%.

En conclusion, la demande annuelle domestique en eau de la RCA est de 52,4 Mm³ et l'évaluation de l'offre annuelle qui provient de la SODECA et des forages est de 8,94 Mm³ en milieu urbain et 4,40 Mm³ en milieu rural. L'offre totale est donc de 13,3 Mm³ d'où un déficit de 36,9 Mm³ d'eau. Cette production couvre environ 30% de la population nationale et 70% de la population manque d'eau potable et s'approvisionne en eau auprès de points d'eau à risques (puits traditionnels, sources non aménagées, cours d'eau, eaux stagnantes) de qualités douteuses.

I-4. Les Risques liés à l'eau en République Centrafricaine

Malgré ces réserves importantes en eaux souterraines et de surface de la RCA, les principaux risques liés à l'eau sont d'ordre sanitaire. Le service d'alimentation en eau potable ne dispose que d'une seule station d'eau potable très ancienne (avant 1960, date de l'indépendance), disposant d'ouvrages très vétustes impactant négativement, par voie de fait, la qualité de l'eau produite. En effet, avec un taux de couverture en eau potable de seulement 30%, la majeure partie de sa population s'alimente à partir de points d'eau à risques en raison de puits et sources d'eau non traités. Les maladies d'origine hydrique liées à l'utilisation d'eau non potable sont nombreuses. Selon l'OMS, 80% des maladies touchant l'homme en Afrique tropicale sont liées à l'eau [12]. La RCA n'échappe pas à ce phénomène, d'où une forte prévalence des maladies hydriques telles les diarrhées, la typhoïde, le choléra, l'hépatite A et E, etc. Le paludisme demeure une des premières causes de mortalité lié aux larves qui sont des vecteurs de la malaria, propagées par les eaux stagnantes.

En général, la pollution des eaux en RCA est liée à l'activité anthropique. Le pays étant faiblement peuplé, l'impact sur les ressources en eau reste limité. Toutefois au niveau des villes, notamment à Bangui où est concentrée près du quart de la population centrafricaine, la pollution de la nappe phréatique alimentant les puits est très élevée.

Les problèmes posés par la ressource hydrique des puits proviennent de l'eau extraite de la nappe phréatique superficielle vulnérable en raison de la proximité des latrines, des rejets directs des eaux usées ménagères et des monticules de déchets domestiques étalés à même le sol. Ces sources potentielles de pollution font de la majorité des puits de la République Centrafricaine un problème de santé publique, aggravé par l'absence d'un réseau de drainage conséquent. Le développement spontané et la croissance anarchique des localités engendrent des situations d'insalubrité environnementale polluant ainsi les eaux des puits traditionnels.

A ces problèmes, il faut ajouter une pollution en fer d'origine naturelle, des eaux souterraines dépassant largement les normes fixées par l'OMS [12-13], accentuant la précarité de la situation de l'eau potable en RCA. Ainsi certaines sources d'eau ont des teneurs en fer pouvant dépasser 10 mg/L alors que la norme recommandée par l'OMS est inférieure à 0,2 mg/L [12]. Sur la figure I-6, on peut remarquer la couleur de l'eau prélevée à partir d'un forage et d'une source. Ces sources d'eau devraient donc constituer une menace pour la santé humaine lorsqu'elles sont consommées non traitées.



Figure I-6 : Pollution en fer d'eaux de forage et de source

Plusieurs problèmes de santé dus à la teneur élevée en fer dans l'environnement sont mentionnés dans la littérature. Ainsi, les maladies peuvent s'en suivre :

- l'hémotopoïèse de la moelle osseuse provoquant des dommages des cellules souches hématopoïétiques/progénitrices entraînant l'hémochromatose. L'hémochromatose est une maladie due à une absorption excessive du fer alimentaire au niveau du duodénum. Non traitée, l'hémochromatose évolue

insidieusement, et risque de provoquer des atteintes graves (cirrhose, cancer du foie, insuffisance cardiaque,...) ;

- la sidérose, un cancer broncho-pulmonaire primitif et une broncho-pneumopathie chronique obstructive entraînant un déficit respiratoire chronique peuvent être considérées comme des maladies professionnelles suite à une exposition prolongée au fer et à ses composés [14]. Néanmoins, l'effet cancérigène des oxydes de fer seuls reste encore flou en raison des co-expositions avec d'autres substances connus cancérigènes [15].

Afin d'évaluer les risques potentiels pour la santé, associés à la pollution du fer dans les eaux souterraines de la RCA, nous avons calculé l'Absorption Journalière Estimée (AJE) du fer par ingestion d'eau pour des personnes ayant bu des eaux contaminées par le fer à partir de l'équation I-1:

$$AJE = [Fe^{2+}] \cdot J_{aiw} / P_{aw} \quad (I-1)$$

Où $[Fe^{2+}]$ est la concentration de fer (II) (en $\mu\text{g/L}$) dans les eaux de forages (très profonds donc très pauvres en oxygène) ; J_{aiw} est la consommation moyenne journalière d'eau (en litre par jour, $\text{L} \cdot \text{J}^{-1}$) estimée à $2 \text{ L} \cdot \text{J}^{-1}$ pour un adulte et $1 \text{ L} \cdot \text{J}^{-1}$ et pour un enfant selon l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (USEPA) [16]; et P_{aw} représente le poids moyen du corps estimé à 72 kg pour un adulte et 32,7 kg pour un enfant [17]. Nous avons trouvé une valeur AJE maximale de $290 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{J}^{-1}$ pour un adulte et $320 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{J}^{-1}$ pour un enfant buvant des eaux souterraines contenant 10,5 mg Fe/L. Ainsi les valeurs d'AJE pour la population de la RCA si on ne se limite seulement qu'à la boisson se rapprochent de la valeur seuil établie par l'USEPA ($400 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{J}^{-1}$). A noter enfin que pour éviter un excès de fer dans le corps humain, il est fortement conseillé par le JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, en français, Comité international mixte FAO/OMS d'experts sur les additifs alimentaires) de ne pas dépasser un apport journalier maximal de $800 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{J}^{-1}$ [17].

L'eau pouvant induire un risque à court terme directement ou indirectement ainsi qu'un risque à moyen terme, la nécessité d'un traitement parfois sommaire s'est imposée à une partie de la population. Ainsi, différents traitements sont utilisés : un traitement de clarification pour les eaux de surface où la filtration est directe sur différents lits de pierres, ou briques surmontés de gravier. Le traitement peut être

amélioré par coagulation des colloïdes avec l'utilisation de la plante "Moringa". Cette plante peut augmenter les matières organiques dans l'eau. Le charbon de bois préparé sur place est parfois utilisé pour éliminer les odeurs et une partie de la matière organique. La désinfection est effectuée à l'aide d'eau javel facilement accessible sur le marché. La formation des sous produits non imputable au chlore peut avoir pour origine la présence concomitante de matières organiques. Les risques à long terme apportés par ces produits sont faibles par rapport aux risques bactériologiques.

Au vu des résultats on peut conclure que la consommation à long terme des eaux contaminées en fer de la RCA pourrait être dangereuse surtout pour la population en milieu rural car la valeur seuil fixée par l'OMS est largement dépassée ($< 0,2$ mg/L). De plus, la spéciation du fer n'est pas prise en compte pour l'établissement de cette valeur de sorte que certaines espèces peuvent être plus toxiques que d'autres. Dans ce contexte, des travaux de recherche se développent depuis quelques années en vue de mettre au point un dispositif simple de traitement du fer contenu dans l'eau afin de lutter contre ces problèmes de santé. Ainsi, l'Université de Lille (France) associée à l'Université de Bangui (République centrafricaine) ont notamment décidé depuis plusieurs années d'élaborer une méthode d'adsorption efficace, utilisant des produits facilement accessibles dans le pays et à faible coût, pour l'élimination du fer dans les eaux souterraines en RCA. Le matériau choisi a été la brique cuite locale.

I-5. Phénomène d'adsorption : utilisation de la brique dans le traitement des eaux polluées

De nombreuses méthodes d'élimination des polluants dans les processus de purification de l'eau ont été développées ces dernières années [18]. Parmi ces méthodes, l'adsorption et l'échange d'ions avaient été souvent préférés car en plus de l'utilisation d'adsorbants à prix réduit pour les traitements d'eaux, la capacité d'élimination des polluants dans l'eau par adsorption, et échange d'ions est moins influencée par l'état de complexation du fer, et la difficulté d'élimination des colloïdes formés [18].

Les réactions d'échange d'ions peuvent être considérées comme une redistribution des ions entre phase solide et phase liquide [19]. Les réactions d'échange d'ions dépendent du principe de Le Chatelier qui postule que l'équilibre entre les

espèces dans les différentes fractions est modifié si l'on change les paramètres : concentration d'un constituant, dilution,...

L'adsorption, est définie comme étant la fixation d'une molécule ou d'un atome à la surface d'un solide (adsorbant). Par exemple un cation en solution est attiré par l'adsorbant en raison de la charge négative de surface. Dans la plupart des cas, le phénomène d'adsorption a lieu entre un composé et la surface d'un solide. On distingue ainsi deux types d'adsorption suivant la nature des liaisons entre le substrat adsorbé et le solide:

- La physisorption (adsorption non spécifique). L'interaction s'établit quand le cation approche le site actif de l'adsorbant et une force attractive électrostatique faible du type Van der Waals s'établit entre la sphère externe du cation et le réseau de l'adsorbant. Ainsi la physisorption est un processus de complexation « out sphere » et il n'y a pas formation de liaison chimique forte puisqu'aucun transfert d'électron n'a lieu. La physisorption n'est responsable que d'un petit changement d'enthalpie (20 à 40 kJ/mole) durant l'adsorption du métal. L'interaction est stable à basse température mais une augmentation de la température peut causer une désorption. L'interaction dépend de la distance entre les 2 espèces et de la densité de charge. Pisher et al. [20], signalent que dans le cas des zéolites les ions sodium peuvent être libérés lors de l'adsorption de cations métalliques et ainsi, l'adsorption peut être considérée comme une réaction d'échange d'ions. Néanmoins la quantité d'ions échangeables ne respecte pas toujours la relation de la stoechiométrie du processus d'échange d'ions entre le cation provenant de la solution et le cation échangeable de l'adsorbant. Les réactions d'adsorption sont très souvent couplées avec les réactions d'échange d'ions.

- La chimisorption (adsorption spécifique), correspond à une complexation « inner sphere » où la réaction correspond à un échange d'électrons avec les sites actifs présents à la surface externe ou à l'intérieur des pores de l'adsorbant. Il s'établit alors des liaisons covalentes ou ioniques pour créer une nouvelle espèce chimique en surface.

Dans la littérature, il existe de nombreux adsorbants tels l'aluminate de calcium, la craie pulvérulente, les cendres volantes, les oxydes métalliques (ilménite, rutile, bauxite, oxyde de zirconium, oxyhydroxydes de fer, dioxyde de manganèse), les silicates (kaolinite, bentonite, zéolite, attapulgite), les résines macroporeuses, les charbons actifs etc [17]. Des études réalisées par Dehou et al., (2011), puis Alladhin et

al., (2014) [21-22], ont montré que la brique de RCA, après activation en milieu acide suivi d'un dépôt de ferrihydrite, pouvait être utilisée comme adsorbant pour l'élimination des ions ferreux présents dans les eaux. Pour limiter l'utilisation de réactifs coûteux mais également dangereux (forte concentration de HCl, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et NaOH), nous nous proposons dans ce travail de mettre en place un nouveau procédé : il s'agit de faire réagir en milieu alcalin et à chaud la métakaolinite présente naturellement dans la brique pour produire des zéolites à haut pouvoir potentiel d'absorption.

En effet, les briques en RCA sont fabriquées de façon artisanale à partir de sols riches en kaolinite. Le sol, extrait à 0,2 m sous la surface, est mélangé avec de l'eau pour constituer une pâte pouvant être moulée sous forme de brique. Ces briques sont ensuite séchées à l'air pendant 48 heures puis empilées pour former un four avec des ouvertures dans lesquelles du bois est brûlé durant 2 à 3 jours (Figure I-7). Après refroidissement du four (environ une semaine) des morceaux de briques sont récupérés, broyés et tamisés. La fraction comprise entre 0,7 et 1 mm est retenue.



Figure I-7 : Elaboration des briques (Dehou, 2011)

La composition minérale de la brique de Bangui est principalement le quartz (60–65 en pourcentage de poids (wt%) la métakaolinite (20–25 wt%), l'illite, (3–4 wt%), les oxydes de fer (≤ 4 wt%), le feldspath (≤ 2 wt%) et d'autres minéraux à teneur faible (mica + biotite) [23].

Selon les travaux de Dehou et Alladhin, la cuisson des briques se fait à des températures supérieures à la température de transformation de la kaolinite en métakaolinite. La métakaolinite est obtenue par déshydroxylation de la kaolinite à une

température voisine de 450°C et se décompose en mullite à 900°C [21-22]. Selon ces travaux, les teneurs en métaux toxiques (Co, Cr, Pb, Hg) sont très faibles et ne risquent pas de polluer l'eau à traiter.

I-6. Activation des grains de la brique

Les briques sont pilées et tamisées à une granulométrie comprise entre 0,7 et 1mm (16-25 mesh). Nous avons retenu cette taille (tamis à notre disposition) qui est voisine de celle des résines échangeuses d'ions (Chelex, Amberlite) : 0,5 et 0,6 mm. L'aire spécifique de la brique brute utilisée (12,5 m²/g) est supérieure à celle donnée par Selvaraju et Pushpavanam (9,8 m²/g) [24] pour des particules de briques de tailles comprises entre 0,4 et 0,7 mm fabriquées en Inde.

Les travaux précédents visant à augmenter la capacité de fixation de la brique ont permis de développer une technique d'activation présentée ci-dessous.

I-6.1. Activation en milieu acide suivi de dépôt de ferrihydrite

Les études précédentes montrent que l'activation des briques par traitement acide à 90° C élimine les impuretés, altère les couches de surface, et permet d'augmenter l'aire spécifique et la porosité. Les résultats obtenus dans ces études ont montré que les grains de brique activés par l'acide chlorhydrique 6M pendant 3 heures à 90°C, ont une aire spécifique de 31 à 76m²/g et un volume poreux (de $V_{\text{pore}} = 0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ à $V_{\text{pore}} = 0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$) tout en engendrant l'apparition de fissures entre les particules constituant le grain. L'attaque acide se traduit par une extraction des cations structuraux Al³⁺ et Fe³⁺, alors que l'extraction du silicium (Si⁴⁺) reste faible, créant des sites chargés et fragilisant un peu les structures argileuses. Ces travaux précédents ont montré que le traitement acide génère des sites de Brønsted (H⁺) et/ou de Lewis (Si, Al) localisés à la surface du matériau modifié. Ils effectuent alors un dépôt de ferrihydrite à partir de nitrate ferrique et d'hydroxyde de sodium. Le pHPZC du matériau résultant est 3,2. Etant donné que la charge de surface des grains activés est positive dans les eaux de forage (pH compris entre 5,5 et 6), ils observent une adsorption des ions métalliques.

La méthode développée par Allahdin et Dehou a consisté à mettre en suspension 50g de grains de brique activée en milieu acide (HCl 6M à 90°C pendant 3 heures) dans 100 ml d'une solution de nitrate ferrique à 0,25M. Le mélange « brique-nitrate ferrique » est agité à l'aide d'un agitateur orbital à une vitesse de 50tr/min pendant 24h. Une solution d'hydroxyde de sodium 6M puis 1M est ajoutée jusqu'à ce que le pH soit voisin de 7 pour former la ferrihydrite. Le mélange est ensuite placé dans une étuve à 60°C pendant 3 heures puis la phase solide est séparée et lavée avec de l'eau milli-Q jusqu'à élimination complète du fer non adsorbé et enfin séchée à 60°C jusqu'à obtention de grains bien secs. Les résultats obtenus montrent un dépôt d'oxyhydroxydes hétérogènes sous la forme de plaques de ferrihydrite déposées sur les grains de la brique préférentiellement sur la métakaolinite et peu sur le quartz. Une étude par DRX a montré que l'oxyhydroxyde de fer déposé sur les grains de la brique est la ferrihydrite « 2-line » qui présente de plus grandes capacités d'adsorption vis-à-vis des contaminants métalliques. A partir des résultats obtenus sur colonne, il a été montré que la capacité d'adsorption de brique avec dépôt de ferrihydrite vis-à-vis des métaux suit l'ordre d'affinité suivant : QPb^{2+} ($120 \pm 4 \mu\text{mol/g}$) > QCd^{2+} ($97 \pm 3 \mu\text{mol/g}$) \approx QZn^{2+} ($97 \pm 2 \mu\text{mol/g}$) > QFe^{2+} ($88 \pm 4 \mu\text{mol/g}$) > QNi^{2+} ($87 \pm 2 \mu\text{mol/g}$) > QCu^{2+} ($84 \pm 4 \mu\text{mol/g}$) [25].

I-6.2. Nouvelle technique d'activation de la brique

Alladhin et al, [25] ont observé qu'une augmentation du pH de précipitation de fer(III) sur la brique a une influence sur la capacité de fixation des métaux sur le support, en raison d'une modification des sites actifs : modifications de la taille des pores et de l'aire spécifique. Pour autant, la quantité de fer déposée sur les grains est quasi constante car limitée par le nombre de sites actifs. Ceci s'explique par le fait que des ions sodium se fixent également sur le support, la quantité augmentant en fonction du pH de précipitation. Ainsi, en plus des fonctions $\equiv Fe - ONa$, des fonctions $\equiv Si - ONa$ et $\equiv Al - ONa$ sont également formées pouvant ainsi expliquer l'augmentation globale de la capacité d'absorption des grains de brique.

Dans le présent travail, nous envisageons un traitement en milieu alcalin à chaud sans activation préalable de la brique en milieu acide et sans dépôt de ferrihydrite, mais en modifiant un des constituants de la brique (la métakaolinite) en un adsorbant : la zéolite. Ces composés, de grandes importances industrielles, sont généralement

synthétisés par action en milieu basique d'un mélange de silicate et d'aluminate de sodium en milieu basique, à chaud ou d'un composé qui peut se décomposer en ces deux réactifs la métakaolinite par exemple qui est un des constituants de la brique de RCA. Il était donc possible d'utiliser la brique constituée principalement de quartz et de métakaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_5$ pour préparer des zéolites.

Les zéolites (sous forme d'alumino-silicates) se sont avérés être des composés attractifs dans de nombreuses applications industrielles et environnementales en raison de leurs caractéristiques de surface particulières, à savoir : une structure poreuse en alumino-silicate, une grande surface spécifique comprenant des canaux, des cages ou des cavités dans lesquels la sorption et la diffusion d'ions et de molécules peuvent se produire [26-27]. S'il existe des charges négatives dans les zéolites, le déséquilibre des charges est compensé par l'incorporation de cations extérieurs (tels que les ions Na^+ , K^+ et/ou Ca^{2+}) dans leur structure (Figure I-8).

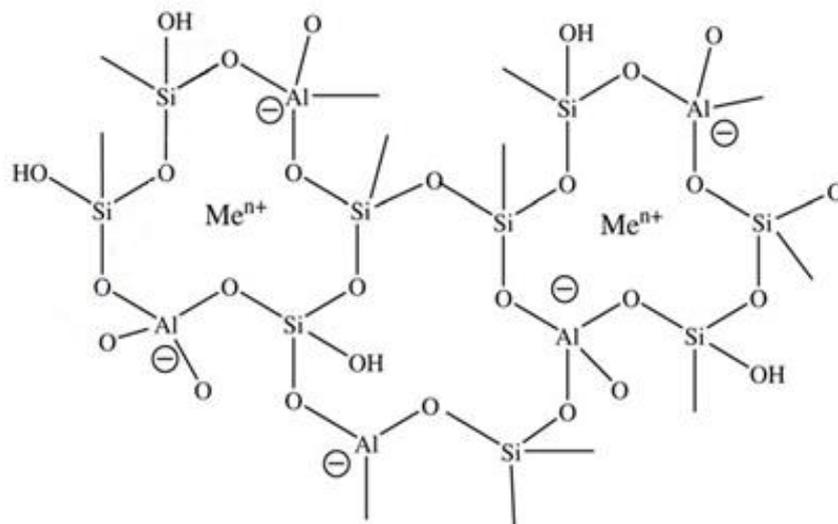


Figure I-8 : Structure et propriétés de zéolites avec incorporation de cation Me^{n+} [26].

De nombreuses recherches sur les caractéristiques structurales/morphologiques ont permis le développement d'applications industrielles des zéolites dans les domaines de la catalyse telles la synthèse organique [28-29], la fabrication d'essences, ..., [30-33]. Les zéolites sont aussi utilisées comme tamis moléculaires dans la séparation de gaz, de solvants, la formulation de détergents [34-35], et dans de nombreux de traitement de remédiation : (i) adoucissement des eaux de dureté élevée dues au calcium (Ca^{2+}) et au magnésium (Mg^{2+}) [36-37] ; (ii) élimination de métaux toxiques ou pour certains dangereux à certaines concentrations tels que : Co(II) , Cu(II) , Zn(II) , Ni(II) , Mn(II) , Cr(III) ,

Cd(II) et Pb(II) [38-43] ; et (iii) décontamination d'éléments radioactifs tels que Cs⁺ et Sr²⁺ [44]. La zéolite présente dans la brique fait partie de sa constitution puisqu'elle a pour origine la transformation d'un de ses constituants la métakaolinite. Ce matériau composite nous semble plus adapté à son utilisation dans le traitement de l'eau que celui développé par Dehou et Allahdin qui est un dépôt de ferrihydrite sur la brique fragilisée par un pré-traitement acide fort à chaud. De plus la ferrihydrite 2-ligne (deux bandes en DRX) qui est la mieux structurée est un précipité mal cristallisé de taille 2-6 nm formant des agrégats de 150 nm se déposant sur les bords de nanocristaux irréguliers de goethite [45] et peut avec le temps se désolidariser du support.

I-3. Conclusion

Dans cette étude, il est proposé d'utiliser les propriétés des zéolites formées par traitement alcalin de la brique comme échangeur d'ions dans le traitement de l'eau. Le deuxième chapitre est consacré à la préparation et l'identification des zéolites obtenues à partir de la brique. A cet effet, les grains de brique ont été traités en milieu alcalin dans des conditions variables en vue d'optimiser les paramètres de réaction température, temps, concentrations en vue d'obtenir des zéolites aux propriétés les mieux adaptées à la fixation des ions métalliques par l'intermédiaire de réactions d'échange d'ions. H. S. Sherry signale dans le paragraphe consacré aux réactions d'échange d'ions du livre « Handbook of Zeolite Science et Technology » [46], que les zéolites synthétisées sous la forme sodium avec un rapport Al/Na le plus proche de 1 sont les plus performantes.

Les différentes méthodes de caractérisation et d'identification utilisées pour les produits obtenus sont résumées en annexe 1.

Références Bibliographiques

- 1- Alvarez, P., 1997. Morphologies karstiques et implications minières en République Centrafricaine. *Journal of African Earth Sciences*. 123-164.
- 2- <http://centrafrique-presse.over-blog.com>

- 3- PNUD. Rapport sur le développement humain 2019. Les inégalités de développement Humain au XXI^e siècle.
- 4- <https://fr.wikipedia.org/wiki/Logone>.
- 5- FAO, 2014. Profils des pêches et de l'aquaculture par pays : République Centrafricaine. Rapport du département de pêche et de l'aquaculture.
- 6- Salé Backo, Projet RAF 7011, Gestion des ressources en eau dans la zone Sahellienne, 2012.
- 7- Cornacchia M., Giorgi L., Les séries précambriennes d'origine sédimentaire et volcano-sédimentaire de la République Centrafricaine : (1986) 23-29.
- 8- Alvarez P, Morphologies Karstiques et implications minières en République Centrafricaine. Journal of African Earth Sciences. (1997) 123-164.
- 9- Boulvert Y. Etude géomorphologique de la République Centrafricaine, Carte à 1/1 000 000. ORTOM Editions, Notice explicative 110, Paris :12,25 (1996).
- 10- ODD ; 2018. Rapport du comité 21 sur les Objectifs de Développement Durable.
- 11- Global Water Partnership Central Africa., 2010. Développement d'une stratégie de financement du secteur de l'eau en Afrique Centrale.
- 12- Organisation mondiale de la santé (OMS). Fer dans l'eau potable. In: Directives de l'OMS pour la qualité de l'eau de boisson, 2e éd. Vol. 2. Critères de santé et autres informations à l'appui. Organisation mondiale de la santé, Genève, 1996.
- 13- J. Hartmann, F. Braulke, U. Sinzig, G. Wulf, J.H. Maas, F. Konietschke, D. Haase, La surcharge en fer entrave la prolifération des cellules progénitrices érythroïdes (BFU-E) chez les patients atteints de syndromes myélodysplasiques, Leuk. Res. 37 (2013) 327–332.
- 14- ANSES, 2015 : Pollution chimique de l'air des enceintes de transports ferroviaires souterrains et ri.
- 15- INRS, 2008 : Cancer du poumon et exposition professionnelle aux métaux.
- 16- USEPA, 2011. Exposure Factors Handbook. Environmental Protection Agency des États-Unis, Washington, DC (EPA / 600 / R-09 / 052F).
- 17- A. Rasool, A. Farooqi, T. Xiao, S. Masood, M. Aqeel Kamran, S. Bibi. Niveaux élevés d'arsenic et de métaux traces dans l'eau potable de Tehsil Mailsi, Punjab, Pakistan. Journal of Geochemical Exploration 169 (2016) 89–99. Et des références à ce sujet.
- 18- Mohan, D., Chander, S., 2006. Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite—a low cost sorbent. J. Hazard. Mater. B137, 1545–1553 171 417-423.
- 19- Inglezakis and Pouloupoulos 2006 Adsorption, ion exchange and catalysis; Design of operations and environmental applications Elsevier Science Ltd.
- 20- Pitcher S.K. Slade R.C.T. and Ward 2004 Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites Science of the Total Environment 334-335 161-166.
- 21- Dehou Saint-Charles (2011). Etude des propriétés d'adsorption des oxyhydroxydes de fer déposés sur un support naturel (la brique) : « Application à l'élimination du fer dans les eaux de forages en République Centrafricaine ». Thèse : 15-17, 19, 22-30, 34.
- 22- Allahdin Oscar (2014). Elimination (par adsorption sur la brique cativee) de polluants métalliques dans les eaux de la République centrafricaine et les pays en voie de développement. Aspects texturaux, physico-chimiques (électro)cinétiques et hermodynamiques. Thèse : 4-8, 10, 13, 15, 22-29, 31-33.
- 23- Dehou, S.C., Wartel, M., Recourt, P., Revel, B., Mabingui, J., Montiel, A., Boughriet, A., 2012. Physicochemical, crystalline and morphological characteristics of bricks

- used for groundwaters purification in Bangui region (Central African Republic). Appl. Clay Sci. 59–60, 69–75.
- 24- Selvaraju N., Pushpavanam S., Adsorption characteristics on sand and brick beds. Chemical Engineering Journal; 147 (2009) 130–138.
 - 25- O. Allahdin, B. Bagoua, M. Wartel, J. Mabingui, A. Boughriet. Effects of chemical activation on surface sites of brick: pH-Dependence on metals adsorption. International Journal of New Technology and Research (IJNTR) ISSN: 2454-4116, Volume 2, Issue 1 January 2016, pages 22-31.
 - 26- R.P. Townsend, E.N. Coker, in: E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen, H. van Bekkum (Eds.), 200., Introduction to Zeolite Science and Practice, Elsevier, Amsterdam, pp. 467-524.
 - 27- S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, Handbook of Zeolite Science and Technology. Marcel Dekker, Inc., New York, 2003.
 - 28- Mohau Moshoeshe¹, Misael Silas Nadiye-Tabbiruka², Veronica Obuseng
merican Journal of Materials Science -ISSN: 2162-9382 e-ISSN: 2162-8424 (2017); 7(5): 196-221.
 - 29- A. Bhan, W. Nicholas Delgass, Propane aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 catalysts, Catal. Rev. 50 (2008) 19-151.
 - 30- P. Losch, T.C. Hoff, J.F. Kolb, C. Bernardon, J.-P. Tessonier, B. Louis, Mesoporous ZSM-5 zeolites in acid catalysis: top-down vs. bottom-up approach, Catalysts, 7, 225 (2017) 1-19.
 - 31- J. Kim, M. Choi, R. Ryoo, (2010), Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process, J. catal. 269, 219-228.
 - 32- A. Alotaibi, S. Hodgkiss, E.F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, Selective alkylation of benzene by propane over bifunctional Pd-acid catalysts, Catalysts, 7, 233 (2017) 1-10.
 - 33- M. Moliner, C. Martinez, A. Corma, Synthesis strategies for preparing useful small pore zeolites and zeotypes for gas separations and catalysis, Chem. Mater. 26(1) (2014) 246-258.
 - 34- T.F. Degnan, G.K. Chitnis, P.H. Schipper, History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil, Microporous and Mesoporous Materials 35-36 (2000) 245-252.
 - 35- M. Bjørgen, F. Joensen, M. Spangsberg Holm, U. Olsbye, S. Svelle. Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH. Applied Catalysis A: General 345(1) (2008) 43-50.
 - 36- K. Margeta, N. Zabukovec Logar, M. Siljeg, A. Farkas, Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is their Use. Chapter 5, licensee InTech, pp. 81-112. (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>).
 - 37- I. Yamane, T. Nakazawa, Development of zeolite for non-phosphated detergents in Japan. Pure & Appl. Chem. 58(10) (1986) 1397-1404.
 - 38- S.P. Chopade, K. Nagarajan, Detergent Formulations: Ion Exchange. Michigan State University, USA, Academic Press (2000) pp. 2560-2567.
 - 39- S. Cinar, B. Beler-Baykal, Ion exchange with natural zeolites: an alternative for water softening? Water Science et Technology 51 (2005) 71-77.
 - 40- L. Lazar, B. Bandrabur, R.-E. Tataru-Farmus, M. Drobotă, S.-G. Stroe, G. Gutt, Equilibrium performances of CRYSTAL-RIGHTTM CR100 zeolite used in water softening process. Environmental Engineering and Management Journal, 14(3) (2015) 541-549.

- 41- E. Alvarez-Ayuso, A. Garcia-Sanchez, X. Querol, Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research* 37(20) (2003) 4855-4862.
- 42- M.E. Jimenez-Castaneda, D.I. Medina, Use of surfactant-modified zeolites and clays for the removal of heavy metals from water. *Water*, 9, 235 (2017) 1-12.
- 43- J.G. Nery, Y.P. Mascarenhas, A.K. Cheetham, A study of the highly crystalline, low-silica, fully hydrated zeolite P ion exchanged with (Mn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) cations. *Microporous and Mesoporous Materials* 57 (2003) 229-248.
- 44- O.A. Abdel Moamen, H.A. Ibrahim, N. Aldelmonem, I.M. Ismail, Thermodynamic analysis for the sorptive removal of cesium and strontium ions onto synthesized magnetic nano zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 223 (2016) 187-195.
- 45- Jan F., Radek z., Oldrich s., Josef Z, MiroslavC., Petr K, Michal O (2007) Environmental Applications of Chemically Pure NaturalFerrihydrite *Environ. Sci. Technol* 41 p4367-4374
- 46- Handbook of Zeolite Science et Technology. Ed Scott M. Auerbach Kathleen A. Carrado Prabir K. Dutta, ISBN 0-8247-4020-3. Copyright 2003 by Marcel Dekker Inc.

Chapitre II

Caractérisation de la brique activée par formation de zéolites

CHAPITRE II

Caractérisation de la brique activée par formation de zéolites

Dans le chapitre I, nous avons montré que la République Centrafricaine dispose d'une réserve abondante en eau de surface et souterraine. Malgré cette quantité importante en eau, le taux d'accès de la population centrafricaine en eau potable reste très faible tant en milieu urbain qu'en milieu rural.

Bien que de nombreux forages soient installés en milieu rural pour améliorer l'accès à une eau de bonne qualité, la population rurale les abandonne à cause d'une contamination par le fer des eaux souterraines alimentant ces forages. Le fer est actuellement le principal contaminant en République Centrafricaine. En conséquence, cette pollution des eaux de forage par le fer conduit la population rurale à s'orienter vers l'utilisation de puits alimentés par des eaux de surface souvent contaminées bactériologiquement ou des sources d'eaux de surface non aménagées et non traitées. Cette tendance de consommation engendre ainsi au sein de la population une prévalence de maladies hydriques et un taux de mortalité infantile souvent élevé (voir Chapitre I).

Pour éliminer ce polluant (le fer) dans les eaux de forage et favoriser la réutilisation des forages abandonnés, Dehou et *al* (2011) [1] et Allahdin et *al* (2014) [2] ont montré que la brique cuite (matériau local) broyée, tamisée entre 0,7 - 1mm puis traitée en milieu acide suivi d'un dépôt de ferrihydrite, était un très bon adsorbant du fer (II) dans l'eau. Néanmoins la préparation de cet adsorbant, bien qu'accessible à la population en milieu rural, peut se révéler coûteuse en RCA et pourrait être dangereuse car l'acide est concentré et la réaction se fait à 90°C pendant plusieurs heures.

Ainsi, les recherches que nous développerons dans ce travail ont pour but d'une part d'améliorer la capacité d'adsorption de la brique et d'autre part de manipuler des réactifs moins dangereux. Il est connu que les zéolites, composés très utilisés comme

adsorbants, peuvent être préparées par action d'un hydroxyde sur de la métakaolinite [3-5]. Or la brique élaborée en Centrafrique est constituée majoritairement de quartz et de métakaolinite. Cette composition paraît donc favorable pour d'une part synthétiser des zéolites et d'autre part proposer un média filtrant avec une macroporosité et mésoporosité intéressante. La présence de quartz non réactif devrait permettre de limiter les phénomènes de colmatage et favoriser ainsi un bon écoulement de l'eau à traiter en colonne.

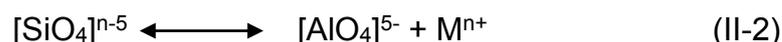
Dans ce chapitre nous allons d'une part optimiser les conditions d'obtention des zéolites dans les grains de brique et d'autre part caractériser la nature de ces zéolites.

II-1. Généralités sur les zéolites

Il existe plusieurs familles de zéolites. On distingue les zéolites naturelles et les zéolites synthétiques : plus de 150 types de zéolites ont été synthétisées et 48 zéolites naturelles sont connues [6]. Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins microporeux, composés de tétraèdres TO_4 ($T=Si$ ou Al) avec des atomes d'oxygène (O) reliant les tétraèdres voisins. Dans le cas extrême d'une structure complètement siliceuse, la combinaison des unités TO_4 ($T=Si$) conduit à la silice (SiO_2), qui est un solide non chargé. Les zéolites ont donc toujours un rapport $Si/Al \geq 1$. La substitution des atomes de silicium par des atomes d'aluminium de charge +3 dans le réseau la rend chargée négativement et requiert la présence de cations en position externe au réseau ou dans les canaux de telle façon que l'ensemble soit neutre. La composition de la zéolite est donc caractérisée par 3 composants suivant l'équation (II-1), [6] :



La substitution de Si par Al peut aussi se symboliser suivant l'équation (II-2) :



Avec n le nombre de charge égal à 1.

On a donc des tétraèdres $[SiO_4]$ et $[AlO_4]^-$ liés par leur sommet selon la structure suivante :

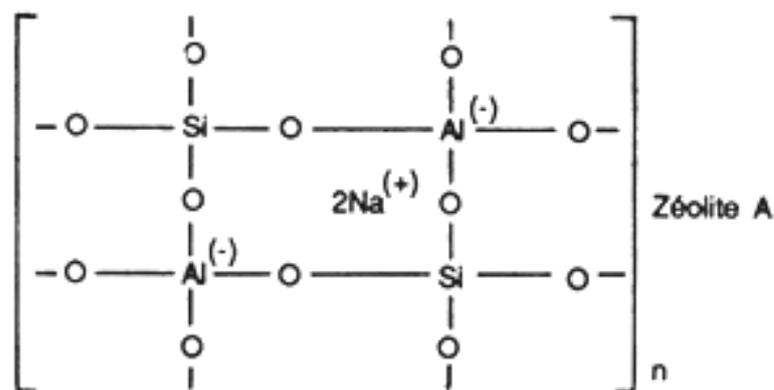


Figure II-1 : Zéolite A [7]

Il apparaît donc une charge négative qui doit alors être compensée par l'introduction d'un ion positif M^{n+} (par exemple Na^+ Figure II-1). Les cations et les molécules d'eau sont des espèces extra-structurelles. Ce cation très mobile donne à ces composés des propriétés d'échangeurs d'ions.

La quantité d'aluminium (Al) dans la structure zéolitique peut varier dans un rapport de $Si/Al = 1$ à l'infini, ce dernier cas correspondant à la silice polymorphe. Lowenstein fait l'hypothèse que le rapport Si/Al est toujours supérieur ou égal à 1 afin d'éviter les répulsions électrostatiques entre les tétraèdres $(AlO_4)^-$ chargés négativement [8]. Au fur et à mesure que le rapport Si/Al augmente la stabilité hydrothermale et l'hydrophobique augmente aussi.

Une zéolite est un enchainement des tétraèdres (SiO_4 et AlO_4^-), qui se coordonnent par les atomes d'oxygène et s'arrangent entre eux pour former une structure microcristalline très poreuse dans une ou trois dimensions. La synthèse des zéolites nécessite une source des composés silicates et aluminates, des agents minéralisants tels OH^- ou F^- et pour les zéolites à fort rapport Si/Al des molécules organiques comme agents dirigeant la structure. Toutefois, ces tétraèdres ou Unités de Construction Principale (*en anglais Primary Building Unit, PBU*) s'auto-assemblent et se présentent en des Unités de Construction dites Secondaires (*SBU, en anglais Secondary Building Unit*). Ces SBU (ou unités de base) s'assemblent à leur tour pour former des polyèdres tels que des cubes ou des prismes hexagonaux (figure II-2) qui, une fois assemblés en réseaux tridimensionnels constituent la charpente cristalline de la zéolite. La charpente renferme ainsi un réseau de canaux réguliers et de cavités dont l'enchainement, suivant les trois dimensions de l'espace, détermine un type structural responsable des propriétés poreuses du cristal.

Les figures II-2 et II-3 suivantes représentent respectivement les unités de construction secondaires à la formation de zéolites et quelques structures de type de zéolites, les plus connues.

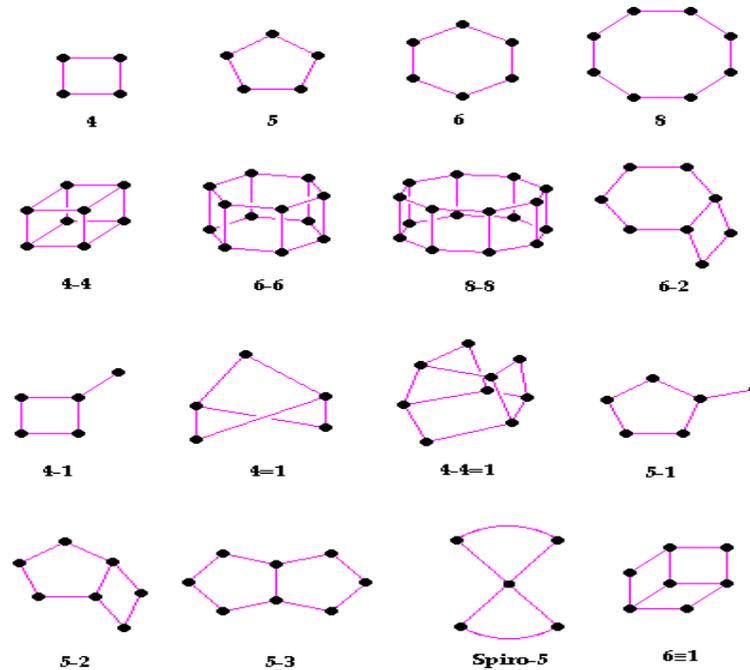


Figure II-2 : Principales unités de constructions secondaires (SBU) à la formation de zéolites, ●—● représente les atomes tétraédriques dans la liaison T-O-T (avec T=Si ou Al) [8]

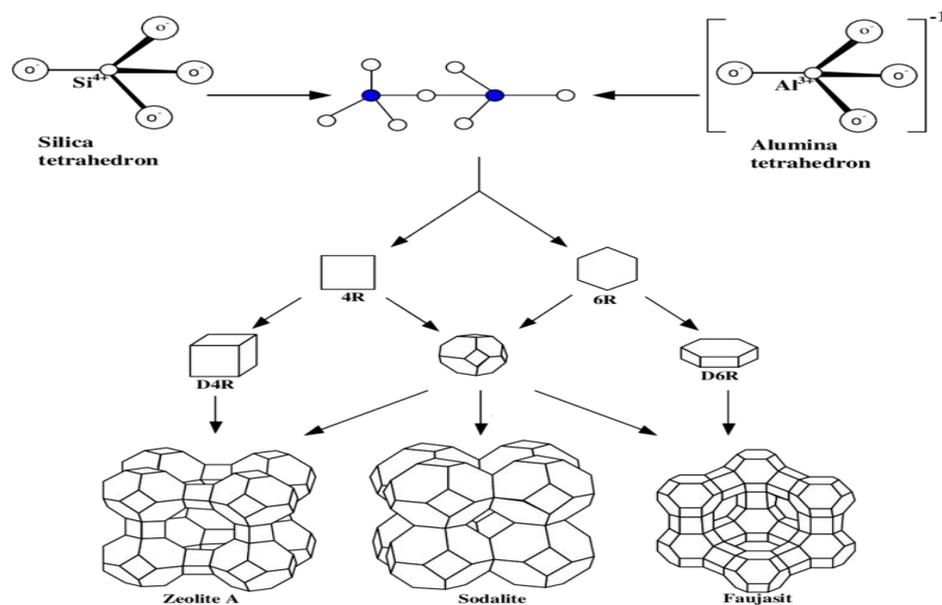
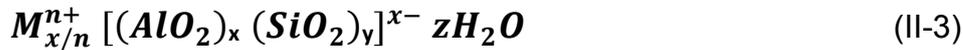


Figure II-3 : Structures de trois zéolites différentes construites à partir des SBU, [9].

Sur le plan cristallographique, les zéolites présentent une structure tridimensionnelle microporeuse. Les espaces vides connexes de la structure sont

initialement occupées par des cations et des molécules d'eau qui sont mobiles au sein de la structure, ce qui permet d'une part des échanges ioniques, d'autre part une déshydratation partielle réversible et donc la possibilité de remplacer l'eau par une autre phase. La formule générale (II-3) des zéolites s'écrit de la manière suivante :



Où M^{n+} est un cation de valence n ; x est le nombre d'atomes d'aluminium ($y/x \geq 1$), responsable du nombre de cations M^{n+} et z est le nombre de molécules d'eau adsorbée susceptibles d'être éliminées par chauffage à températures qui peuvent atteindre $200^\circ C$.

Les zéolites avec un rapport Si/Al élevé, comportent généralement dans leur composition des structures organiques. S'il existe de nombreuses méthodes de préparation, les méthodes hydrothermales (incluant cristallisation, et réactifs en milieu aqueux) sont les plus fréquentes. La sélectivité de la synthèse est la difficulté majeure à prendre en compte pour la préparation des zéolites en laboratoire [10]. Les zéolites sont des phases métastables, c'est-à-dire que d'autres types de zéolites peuvent se former lors de la synthèse, si les conditions requises sont légèrement modifiées. Ces changements peuvent entraîner l'apparition de phases impures par l'intermédiaire de co-cristallisations d'autres phases à partir de la zéolite prévue. La stabilité du réseau et le caractère hydrophobe augmentent avec le rapport Si/Al.

Les zéolites qui existent dans la nature, ont généralement de bas rapports Si/Al, (quoique supérieurs à 1). En raison de l'absence de structures organiques lors de leur formation qui sert de gabarit le réseau aluminosilicate se construit autour du cation alcalin qui joue alors le rôle d'agent directeur de la structure [6]. Parmi les zéolites naturelles on peut citer : la clinoptilolite (HEU) et la mordenite (MOR). Elles ont été utilisées comme échangeur d'ions ou comme adsorbants. Plus rarement existe la faujasite (FAU) à très haute porosité. Parmi les faujasites, on associe les zéolites ayant la même structure : X qui a un rapport Si/Al = 1,25, Y qui a un rapport Si/Al = 2,3 et USY qui a un rapport Si/Al = 5,6 ou 6,1.

Il existe de nombreuses zéolites de synthèse préparées par un procédé hydrothermal :

- Les zéolites à basse teneur en Si (A, P et X) qui sont d'excellents échangeurs d'ions ;
- Les zéolites intermédiaires (Si/Al compris entre 1,5 et 3,8) avec une topologie similaire à la zéolite X, un type de la faujasite. Elles sont plus stables en milieu acide et elles ont souvent été modifiées en fonction des propriétés requises ;
- Les zéolites à haute teneur en Si (10-100). Elles sont utilisées comme catalyseurs en synthèse d'hydrocarbures.

Les familles de zéolites les plus connues sont données dans le tableau II-1 suivant.

Tableau II-1 : Principales caractéristiques des zéolites les plus connues [6]

Zéolite et structure des pores	Diamètre des pores	Rapport Si/Al	Taille relative des pores
Faujasite (Y), 3-D Faujasite (X)	7,4 Å –	2,3 1,25	Larges pores Petits pores
Zéolite Beta, 3-D	7,3 x 6,5 Å 5,5 x 5,6 Å	10-100	Larges pores
Mordénite, 2-D	7 x 6,5 Å 5,7 x 2,6 Å	4,5-5,5	Larges pores
Linde type L 1-D	7,1 Å	4,5-12,0	Larges pores
Linde type A (LTA)	4,1 Å	1-1,5	Petits pores
ZMS-5	5,4 x 5,6 Å	7-100	Pores moyens
ZMS-12, 1-D	5,6 x 6,1 Å	30-50	Larges pores
Gismondine (P)	4,5 x 3,1 Å	1-1,5	Petits pores

Dans la suite de ce chapitre, nous détaillerons uniquement les caractéristiques et les propriétés des zéolites A et P car ce sont ces structures qui seront formées à partir des grains de briques traitées.

Pour sa grande capacité d'échanges ioniques et la taille de ses pores, la zéolite A ou Linde Type A (LTA) est largement utilisée dans les méthodes de séparation, ou d'échange d'ions. La zéolite A est généralement préparée à partir d'un mélange de précurseurs (le silicate de sodium, ou la silice « fumant » et l'aluminate de sodium) en milieu hydroxyde de sodium à concentrations, températures et temps bien définis.

En vue de diminuer les coûts de production, [3] des sources alternatives à la synthèse des zéolites ont été employées. Ainsi, le kaolin dans lequel le constituant majeur est la kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ est largement utilisé. La kaolinite est rarement utilisée directement comme réactif. Le plus souvent, elle est chauffée entre 600 et 900°C

pour être transformée, par déshydroxylation, en métakaolinite plus réactive. La déshydroxylation de la kaolinite diminue sa stabilité vis-à-vis de l'hydroxyde de sodium et permet ainsi une formation plus rapide de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et SiO_3^{2-} . Suivant les auteurs, la métakaolinite est mélangée avec l'hydroxyde de sodium, à des températures comprises entre 70 et 100°C (ou plus en autoclave), à des temps de réaction et des concentrations d'hydroxyde variables. Les produits prédominants obtenus sont les zéolites A et P et parfois l'hydroxysodalite. Par exemple, Auerbach et al. [11] utilisent de la métakaolinite formée par chauffage à partir de kaolinites plus ou moins bien cristallisées et contenant différentes impuretés. Ils observent des différences selon les constituants utilisés non seulement sur la cinétique des réactions, mais aussi sur le type de zéolite formée. Ainsi, avec les kaolinites préalablement chauffées à environ 900°C avant le traitement avec l'hydroxyde, ils observent soit la formation d'une zéolite A ou P ou un mélange des deux. Ils attribuent les différences aux processus de nucléation dus aux effets des impuretés, spécialement le potassium ou la silice provenant de l'attaque des illites et/ou des micas par l'hydroxyde. Au contraire Gaultieri et al (1997) [12] montrent que l'état de cristallisation et la température de formation de la métakaolinite (600-800°C) interfèrent peu sur la forme cristalline de la zéolite obtenue et concluent que la réaction de formation de la zéolite est indépendante des défauts cristallins du réactif. Heller-Kallai et Lapidès (2007) [5] observent des variations de cinétique lors de la réaction entre NaOH et 8 kaolinites différentes transformées en métakaolinites. Ils concluent que si l'utilisation de 8 échantillons différents est insuffisante pour déterminer les paramètres qui contrôlent la cinétique de réaction, ni la cristallinité de la kaolinite originale, ni les impuretés présentes déterminent les étapes réactionnelles, mais cependant qu'une synergie de ces 2 paramètres n'est pas à exclure. Ils montrent aussi que le temps de réaction influe sur la nature de la zéolite formée. Ainsi en additionnant 100 mg de métakaolinite (préalablement formé par chauffage) à une solution de NaOH 2,2 M à 93°C, ils obtiennent d'abord en faible quantité la zéolite X après 26 heures, puis la zéolite A avec des traces d'hydroxysodalite après 72 heures et enfin l'hydroxysodalite après 120 heures. Ils concluent que la zéolite A est instable dans un milieu fortement alcalin et se convertit en hydroxysodalite. Au contraire Heiller-Kallai (2007) et Lapidès [5] soulignent que l'hydroxysodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ serait le produit primaire qui après traitement prolongé conduirait à la zéolite P. Beck (1974) [13] montre que la zéolite A se transforme en zéolite P et en hydroxysodalite en milieu plus alcalin.

Bohra et al., 2013 [14] confirment que si les conditions alcalines plus élevées favorisent la transformation des zéolites A en P (plus stable), des temps de réactions plus longs et l'addition de silicate jouent le même rôle. Enfin, Ismail et al., (2010) [15] signalent que la nucléation de la zéolite A est favorisée par un excès d'aluminate.

En conséquence, tous ces travaux montrent la difficulté pour obtenir la zéolite A pure et l'utilisation de la brique comme source de métakaolinite liée au quartz dans la brique (qui pourrait aussi être un donneur de silicate) n'a jamais été étudiée. Il était donc nécessaire de réaliser une étude systématique de la réaction en faisant varier individuellement chaque paramètre (température, concentrations, temps...)

II-1.1. Les zéolites A

La zéolite A est la plus utilisée dans le milieu industriel (des centaines de mille tonnes sont produites chaque année). Elle est commercialisée sous le nom « tamis moléculaire 4Å : Na_2O , Al_2O_3 , 2SiO_2 , $x\text{H}_2\text{O}$ ». Le tamis moléculaire 5Å est préparé par échange d'ions de la zéolite Na-A avec un sel de calcium. Seule une partie du sodium est échangée. La formule est $(1/3 \text{ Na}_2\text{O}, 2/3 \text{ CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, x\text{H}_2\text{O})$ [16], ce qui montre que tous les sodiums ne sont pas liés identiquement dans le cristal, ce qui sera confirmé par RMN.

La composition de la zéolite Na-A est proche de la structure LTA (Linde Type A). La zéolite A présente un rapport $\text{Si}/\text{Al} = 1$ et la formule II-4 :



C'est une structure tridimensionnelle de pores perpendiculaires les uns aux autres dans les plans x, y et z. La structure de la zéolite A est représentée par Figure II-4.

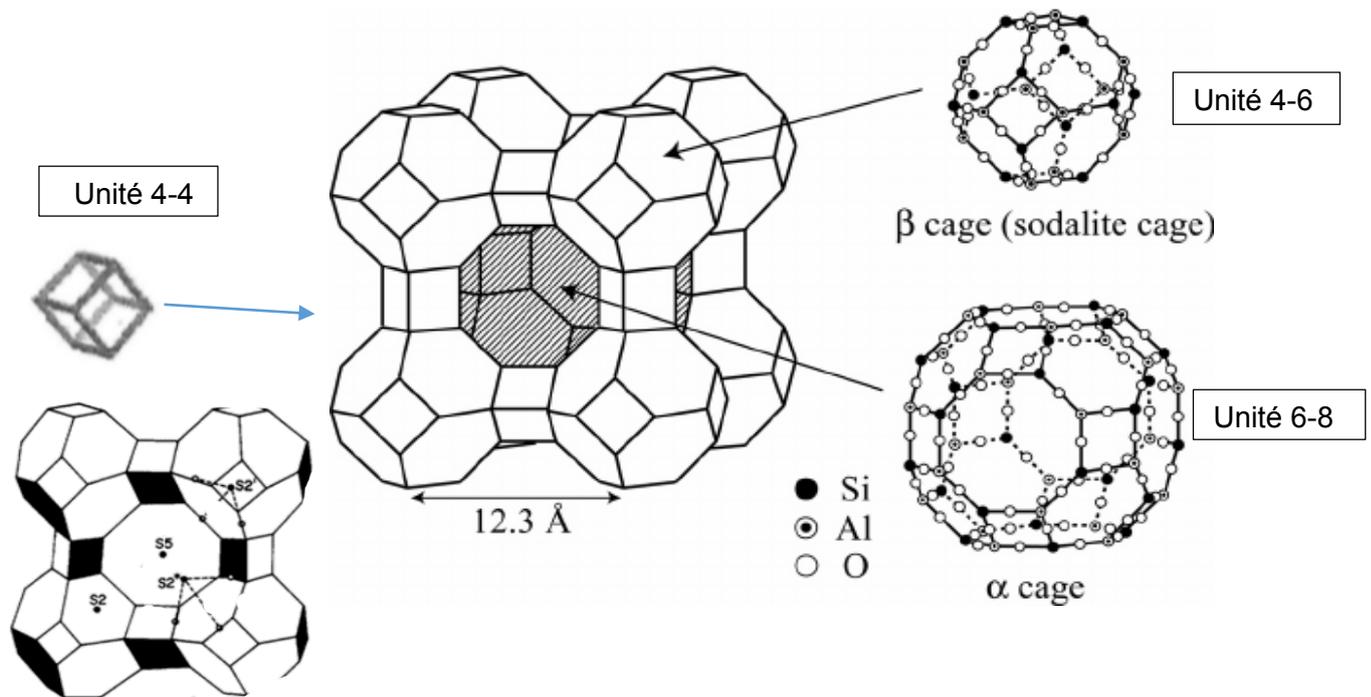


Figure II-4 : Structure de zéolite A (LTA) [16]

La zéolite A (LTA) est constituée des unités de construction secondaires 4-6, 6-8 et 4-4 qui est un empilement primitif de cages de sodalite β (voir figure II.3) reliées entre elles par des ponts oxygène formant un cycle à 4-4 unités. Huit cages de sodalite (octaèdres tronqués (voir figure II-4) sont reliées par leurs faces carrées dans une structure cubique avec une cavité au centre. L'entrée dans cette cage α est un anneau à 8 chaînons avec un diamètre d'accès de 4 Å. Les entrées entre la grande cage et les cages sodalites sont des anneaux à 6 chaînons avec un diamètre d'accès de 2,5 Å. Il y a 12 cations monovalents par unité de cellule, toutes dans des grandes cages. Huit sont localisées près du centre des 8 anneaux à 6 chaînons séparant la grande et les petites cages de sodalite (positions S_2 voir figure II-4). Les 4 derniers atomes ne sont pas localisés (S_5) et il est souvent admis qu'ils soient dissous dans l'eau interne à la zéolite contenue dans la grande cage. Ces cations sont plus mobiles et souvent cités dans la bibliographie « en position extra structurale » [6].

La zéolite Na-A se décompose thermiquement à 700°C et est détruite en milieu très acide. Elle est généralement synthétisée à partir de silicate et d'aluminate avec un rapport Si/Al voisin de 1, ou de métakaolinite par un procédé hydrothermal avec NaOH. Néanmoins, les conditions en termes de concentrations, de temps et de température (90-100°C) de réaction varient selon les différents auteurs. Il est généralement accepté que lors de la réaction entre les 2 réactifs, il y a une période initiale d'induction dans

laquelle la métakaolinite est transformée en gel qui est le précurseur de la zéolite A [5]. Demortier et al. (1999) [17] supposent que la cristallisation ne commence que lorsque la métakaolinite a disparu alors que Madani et al. (1990) [18] et Rees et Chandrasekhar [19] constatent que la cristallisation commence déjà alors que la formation du gel est incomplète. La plupart des auteurs mélangent les précurseurs Si et Al en présence de base (OH⁻) durant une journée à température ambiante pendant laquelle il y aurait formation du gel après dissolution partielle ou totale de l'argile. La période de nucléation ne commencerait que lors du chauffage. Les cations alcalins servent de gabarit (le réseau aluminosilicate se construit autour de ceux-ci) et de compensateurs de charges. Durant cette période, la cristallisation de zéolites se ferait lentement. Ces méthodes nécessitent des durées de cristallisation de plusieurs jours. Ces temps peuvent être raccourcis par l'utilisation d'ultrasons [20-21].

La Zéolite A sous forme Na⁺ (Zéolite Na-A) est utilisée dans les adoucisseurs d'eau (échange des ions Na⁺ avec les ions Ca²⁺ de l'eau dure), adoucissant de l'eau dans les détergents, industrie pétrochimique, additionné au PVC dans les thermoplastiques, desséchant de gaz, séparateur d'hydrocarbure linéaire et branché, aquaculture, et pour la récupération de Sr radioactif [6]. Dans les adoucisseurs, on peut la régénérer en faisant passer une solution de NaCl très pure. Sa structure poreuse très ouverte lui confère une grande surface interne qui permet en outre, l'adsorption de substances autres que l'eau.

II-1.2. Les zéolites P

Le réseau de la zéolite P est de type GIS [nom provenant de la zéolite naturelle Gismondine CaAl₂Si₂O₈·4(H₂O)]. La caractérisation de ces composés cristallisés a été longtemps controversée en raison de leur structure, de la composition Si/Al et les concentrations en Na⁺ et H₂O variables. Masoudiam et al., [22] signalent que les zéolites P sont caractérisées par la topologie du réseau GIS (nommé par rapport à la Gismondine) quoiqu'elles peuvent avoir des compositions différentes et en particulier des rapports Si/Al différents. Hansen et al., [23] suggèrent une formule générale de la zéolite P : $Na_x Al_x Si_{16-x} O_{32} yH_2O$ et l'existence de 3 phases NaP qu'ils appellent

- P : bas taux de silice généralement 8 -10 atomes de Si, ou moins
- P1 Taux moyen de Si : 10-12 atomes Si
- P2 Taux élevé de Si : 12-13 atomes de Si

Ils observent souvent un défaut de sodium, compensé par un excès d'Al et de Si ou de cations impuretés des réactifs. On peut citer :

- $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}, x\text{H}_2\text{O}$ Na-P d'après Alberti et al. [24] par analogie à la Gismondine de formule $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}, 16\text{-}18\text{H}_2\text{O}$ qui a le même système cristallin).
- $\text{Na}_{3.6}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{12.4}\text{O}_{32}, 14\text{H}_2\text{O}$ Na-P [25]
- $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}, 12\text{H}_2\text{O}$ Na-P1 [23-26]
- $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}, 14\text{H}_2\text{O}$ Na-P2 [25]

. Les distorsions du réseau interne et externe posent des problèmes dans le grossissement des cristaux et dans la détermination de leur structure. La zéolite P présente un système de pores bidimensionnel avec deux canaux qui se croisent. D'autre part, la structure de tectosilicate est constituée de petits pores disposés en anneau. Ces ouvertures de pores sont plus petites que celles trouvées dans les structures des zéolites LTA, TON, MFI et FAU [27].

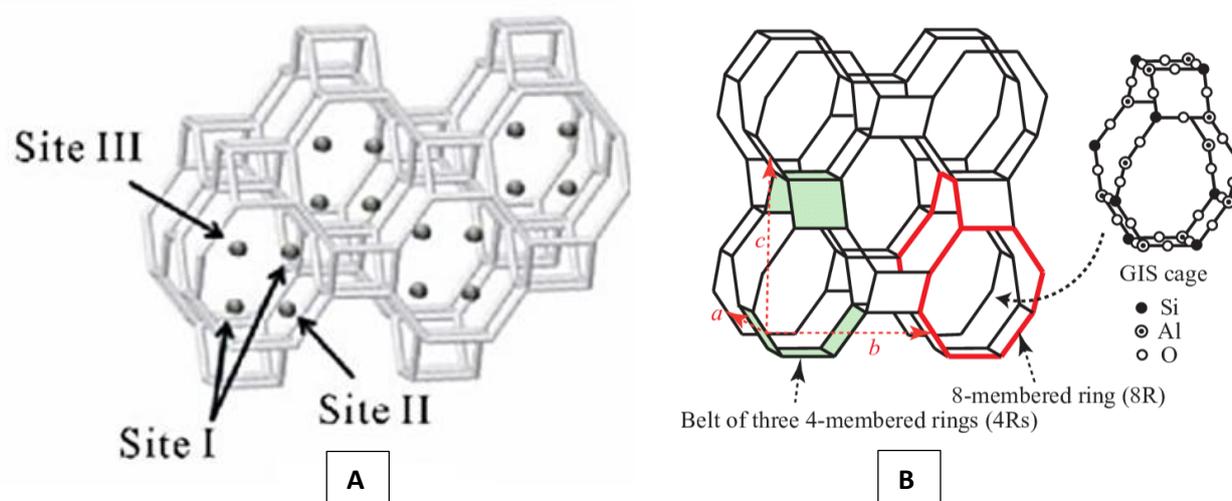


Figure II-5 : Illustration schématique de la structure de type GIS de la zéolite P [28,29]

La structure de la Zéolite P, appartenant à la famille de Gismondine (GIS) présente un cadre caractérisé par de doubles chaînes de tétraèdres perpendiculaires (figure II-5, A). Dans la figure II-5, B (couleur en ligne rouge), la cage GIS de la zéolite P est illustrée, où les atomes de Silicium, d'Aluminium et d'Oxygène sont représentés. Les lignes rouges sur la figure représentent deux des anneaux à 8 chaînons (8R) de la cage GIS. Les zones ombrées en vert représentent les ceintures annulaires à 4 éléments (4R) en haut et en bas de la cage GIS. Les cations ne sont pas représentés

ici [29]. Cette topologie qui a une grande flexibilité, permet de loger une large gamme de cations extra-structurels (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}).

La zéolite Na-P est souvent signalée comme une impureté produite lors de la préparation en grande quantité de zéolite Na-A [30]. La zéolite P est préparée par un procédé similaire à celui de la zéolite A, mais certains auteurs ajoutent au mélange métakaolinite/hydroxyde de sodium, une quantité de silicate de sodium [31]. Ces derniers signalent que la zéolite P comporte trois sites pour les cations : les ions sodium sont situés de part et d'autre des canaux à huit cycles, coordonnés aux parois des deux canaux, permettant ainsi le passage à travers les canaux. Ce comportement pourrait expliquer sa grande capacité d'échange cationique.

La zéolite P peut être utilisée :

- dans les réactions d'adsorption sélective en catalyse hétérogène ;
- dans la séparation de petites molécules en phases gaz et liquide ;
- dans l'élimination des espèces toxiques et/ou radioactives (Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} et cations de UO_2^{2+}), à partir d'effluents aqueux ;
- dans la production de détergents écologiques [32-35].

II-2. Préparation et caractérisation physique et chimique de la brique activée

L'objectif est ici est de transformer la métakaolinite présente dans la brique en zéolites, ces dernières étant considérées comme de bons adsorbants ayant des propriétés d'échangeurs d'ions. Avant d'étudier les propriétés de ces composés nous rappelons les caractéristiques de la brique qui sera utilisée, étude qui avait été déjà effectuée dans le cadre des doctorats de Mrs. Dehou [1] et Allahdin [2]. La composition chimique de la brique de Bangui est présentée dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Composition chimique du sol et de la brique (DL : détection limite).

Matériaux	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	% eau	Total (Σ)	n
Sol brut de Bangui (%)	74,51 ±1,42	12,84 ±1,58	2,49 ±0,22	0,11 ±0,03	0,28 ±0,05	0,40 ±0,13	0,17 ±0,02	1,60 ±0,14	1,47 ±0,10	6,40 ±1,07	100,5	4
Brique cuite (%)	67,33 ±2,88	19,31 ± 1,66	6,30 ±1,23	0,04 ±0,01	0,43 ±0,02	0,13 ±0,02	<DL	1,01 ±0,31	1,74 ±0,40	5,60 ±0,38	101,3	4

Le spectre (Fig II-6 A), l'image (électrons rétrodiffusés) MEB (Fig. II-6 B) et la cartographie de la brique brute (Fig. II-6 C) montrent qu'elle est constituée de quartz (grains bleus) et de minéraux argileux (aluminosilicate, couleur intermédiaire bleu/rouge) le potassium est essentiellement dû à la présence de minéraux d'illite (minéraux argileux chargés) et confirme la quasi-absence de sodium. Le potassium présent confirme la présence d'illite en quantité limitée.

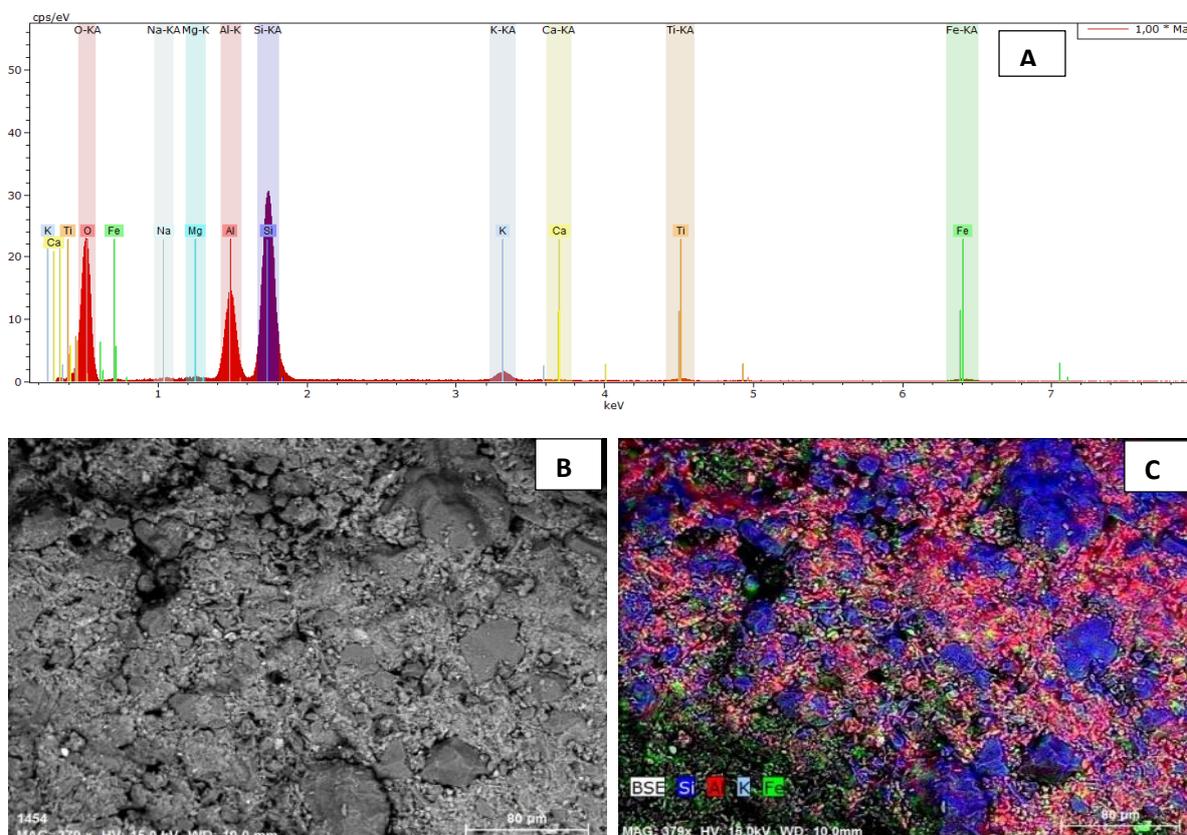


Figure II-6 : (A) Spectre ESEM/EDS, (B) Image MEB (électrons rétrodiffusés) et (C) cartographie Si-Al-Fe-K de la surface de brique brute.

A partir des techniques ATG, ATD, et DRX ils ont montré qu'elle était constituée principalement de 21-22% de métakaolinite, 3.9 % d'illite et de 60 à 65% de quartz. La présence de la métakaolinite dans la brique permettait d'utiliser ce produit comme précurseur de silicate et aluminate.

II-2.1. Préparation de la brique activée en zéolite

Nous avons vu précédemment que la zéolite A pouvait être préparée par traitement de la métakaolinite avec une solution d'hydroxyde de sodium. De plus, Gaultiery et al. [12] ont montré que l'état de la cristallisation et la température de formation de la métakaolinite (600-900°C) $(Al_2O_3)_3(SiO_2)_2(H_2O)_x$ préparée par déshydroxylation de la kaolinite $(Al_2O_3)_3(SiO_2)_2(H_2O)_8$ n'interfèrent pas sur la forme cristalline de la zéolite obtenue, résultat important dans cette étude puisque la température de fabrication des briques en Centrafrique est peu contrôlée. Néanmoins, Allahdin [2] a montré l'absence de kaolinite résiduelle et l'absence de mullite, $(Al_2O_3)_3(SiO_2)_2$ produit de décomposition de la métakaolinite à 900°C ce qui montre que le chauffage a lieu entre 600 et 900°C.

Il a été relevé dans la bibliographie que la nature des zéolites formées par réaction de la métakaolinite et de l'hydroxyde de sodium dépendait fortement des conditions expérimentales (température, concentration hydroxyde et temps de réaction). A partir des recherches effectuées sur la brique avec dépôts de ferrihydrite et de l'étude bibliographique sur la préparation des zéolites, nous avons défini un protocole de préparation des briques zéolitiques en 5 étapes et détaillé ci-après.

- Les briques ont d'abord été concassées en grains et tamisées entre 0,7 à 1,0 mm de diamètre en vue d'une future utilisation en colonnes.
- Les grains de briques ont été lavés avec de l'eau Milli-Q puis séchés à 90°C pendant 24 heures ;
- 10 g de brique ont été ajoutés à 40 mL d'une solution de NaOH à des concentrations variant de 0,1 à 1,5 mol.L⁻¹ sous une agitation lente pendant 24 heures à température ambiante. Plusieurs auteurs dont Shams et al. [36], Heiller-Kallai et Lapidés [5] supposent en effet que la métakaolinite se dissout lentement dans la solution d'hydroxyde de sodium en produisant un gel qui serait un polymère aluminosilicate, qui évolue après une période de nucléation en cristaux

- de zéolite A par chauffage. Ce gel d'aluminosilicate formé est donc le précurseur à la formation des zéolites à la surface des grains [21, 23, 37-41] ;
- Les mélanges brique-solution de soude ont été chauffés à différentes températures : 50, 70 et 90°C durant un temps de réaction d'un à dix jours. Pendant cette étape le gel cristallise en cristaux de zéolites à la surface des grains de brique ;
 - Les grains récupérés sont ensuite lavés plusieurs fois avec de l'eau Milli-Q jusqu'à pH constant afin d'éliminer l'hydroxyde de sodium en excès, puis séchés à 90°C pendant 24 heures.

II-2.2. Caractérisation physico-chimique de la brique activée en zéolite

II-2.2.A. Caractérisation physico-chimique par ICP-AES des briques activées

II-2.2.A.1. Influence des paramètres d'activation de la brique en zéolite

Afin de suivre l'influence du temps et de la teneur en NaOH, sur l'évolution de la réaction, nous avons fait l'hypothèse que la teneur du sodium dans les particules est représentative de la quantité de zéolite formée. Les échantillons de briques activées ont donc été attaqués par l'eau régale (1/3 d'acide nitrique et 2/3 d'acide chlorhydrique) à 90°C et l'analyse du sodium dans la solution obtenue a été effectuée par ICP-AES. Au préalable, il a été montré que la quantité de sodium trouvée est identique par dissolution totale de la brique, c'est-à-dire avec une première attaque par le mélange HF/HNO₃, puis après évaporation par une seconde attaque à l'eau régale. Ainsi, par la suite il n'a été utilisé que l'attaque du solide avec l'eau régale pour l'analyse du sodium.

Afin d'optimiser la préparation de brique activée par les zéolites et identifier les phases formées, l'influence des paramètres suivants ont été étudiés- :

- la concentration de l'hydroxyde de sodium ;
- le temps de la réaction ;
- la température de chauffage.

Dans une première étape, nous avons fixé le temps de chauffage à 6 jours et modifié soit la concentration de NaOH soit la température de chauffage. L'évolution des

teneurs en sodium pour trois températures et différentes concentrations est donnée Figure II-7.

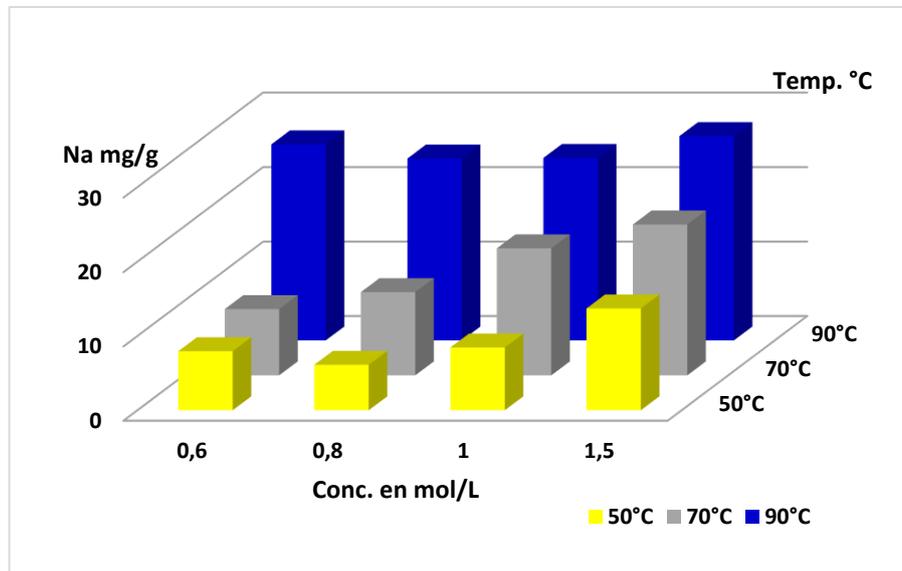


Figure II-7 : Evolution des teneurs en sodium des grains de brique traités à trois températures et à différentes concentrations de NaOH

On remarque tout d'abord que la teneur en sodium augmente avec la température et avec la concentration en soude. Ces résultats sont en accord avec les différents travaux et confirment l'influence importante de la température et ont incité à utiliser la température de 90°C dans la suite de l'étude, sachant que l'utilisation d'un autoclave pour la préparation en routine et à grande échelle de cet adsorbant en RCA, n'est pas réaliste.

Afin de montrer l'influence du temps de chauffage, nous avons reporté dans la figure II-8 la teneur en sodium dans des échantillons chauffés à 90°C durant 1, 2, 4, 6, 8, 10 jours en présence de solutions d'hydroxyde de sodium de concentration 0,6 ; 0,8 ; 1,0 et 1,5M.

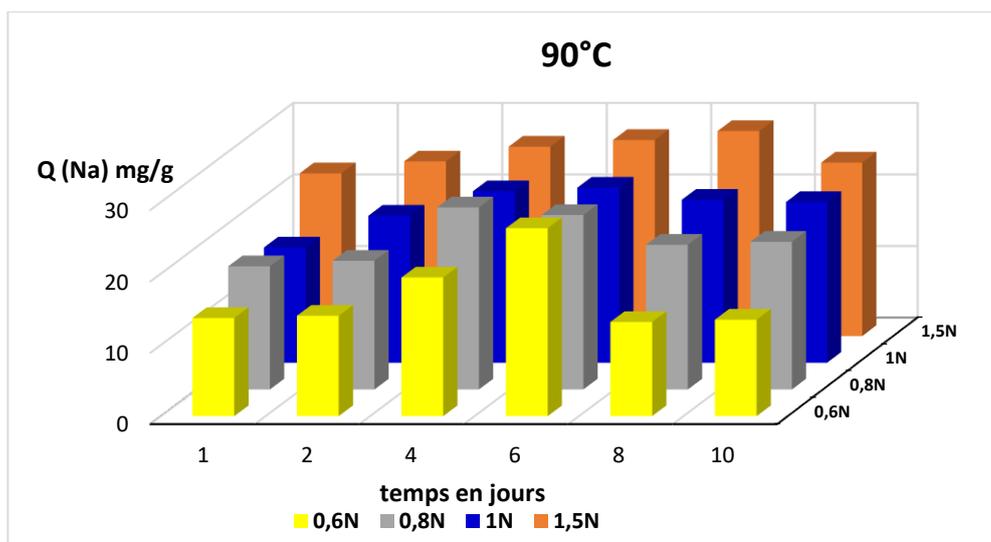


Figure II-8: Teneur en sodium sur des grains de brique traités à différentes concentrations NaOH en fonction de temps de chauffage.

On remarque que le rendement est maximal pour un temps de 6 jours avec les solutions à 0,6M, légèrement plus faible après de 4 jours avec les solutions à 0,8M et 1,0M. Pour les solutions à 1,5M, les teneurs en sodium plus élevées sont maximales pour une période de 8 jours, mais il faut signaler que dans ce cas, la brique est passablement dégradée. Cette diminution de la quantité de sodium fixée à 90°C pour des temps plus élevés pourrait être due à une dégradation progressive des minéraux de la brique dans des conditions de forte concentration de la soude. Pour justifier cette hypothèse, nous avons quantifié les quantités de silicium et d'aluminium dissous (filtration 0,45 μ m), libérées dans la solution d'hydroxyde durant le traitement d'activation de 6 jours à 90°C et les avons représentées Figure II-9.

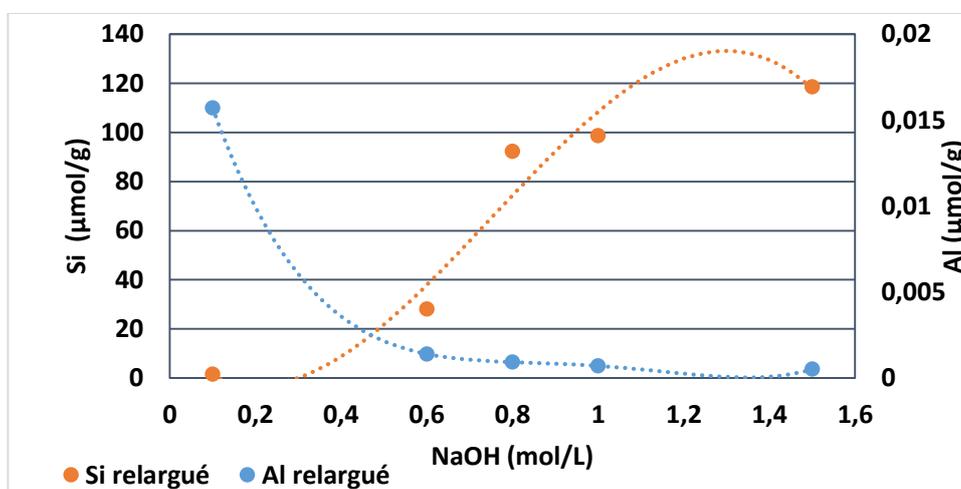


Figure II-9 : Teneurs en Si et Al libérées en solution durant l'activation de la brique.

Cette figure montre les quantités de silicium et d'aluminium solubles libérées dans le milieu réactionnel en fonction de la concentration de NaOH à la fin du traitement d'activation à 90°C durant 6 jours. Contrairement à Al, on observe une augmentation significative de la concentration en Si libéré lorsque la concentration en NaOH dans le milieu réactionnel est égale ou supérieure à 0,6 mol/L. La concentration en Al qui diminue avec la teneur soude est environ 5000 fois plus petite que la concentration en silicium. L'aluminate de sodium étant soluble en milieu basique, il faut donc supposer que la quasi absence d'aluminium et la présence de silicium en solution ont pour origine non pas la métakaolinite ou la zéolite, mais le quartz ou d'autres espèces à base de silicium présentes dans la brique qui seraient partiellement transformées en silicate de sodium par l'hydroxyde à une concentration supérieure ou égale à 0,6M [44]. Si l'illite présente est décomposée, l'Al libéré participerait alors à la formation de zéolites. Cette élimination de silice pourrait entraîner une dégradation partielle de la brique dans les milieux réactionnels fortement alcalins c'est-à-dire pour les concentrations de NaOH supérieures à 0,6 mol/L. Pour confirmer l'hypothèse d'une réaction du sable avec l'hydroxyde, les mêmes expériences ont été réalisées avec du sable prélevé dans l'Oubangui et chauffé à 500°C pour transformer la kaolinite éventuellement présente en métakaolinite.

II-2.2.A.2. Influence du sable dans l'activation de la brique

Sur la Figure II-10, est représentée l'image obtenue par MEB d'un grain de sable prélevé dans l'Oubangui et chauffé à 500°C. L'analyse ponctuelle montre comme on pouvait le prévoir que ce grain est principalement constitué de quartz. L'examen d'un ensemble de plusieurs grains révèle sur certains la présence de dépôts microscopiques contenant en plus du silicium, de l'aluminium et du fer probablement des minéraux argileux qui sont la métakaolinite, l'illite et un oxyde de fer.

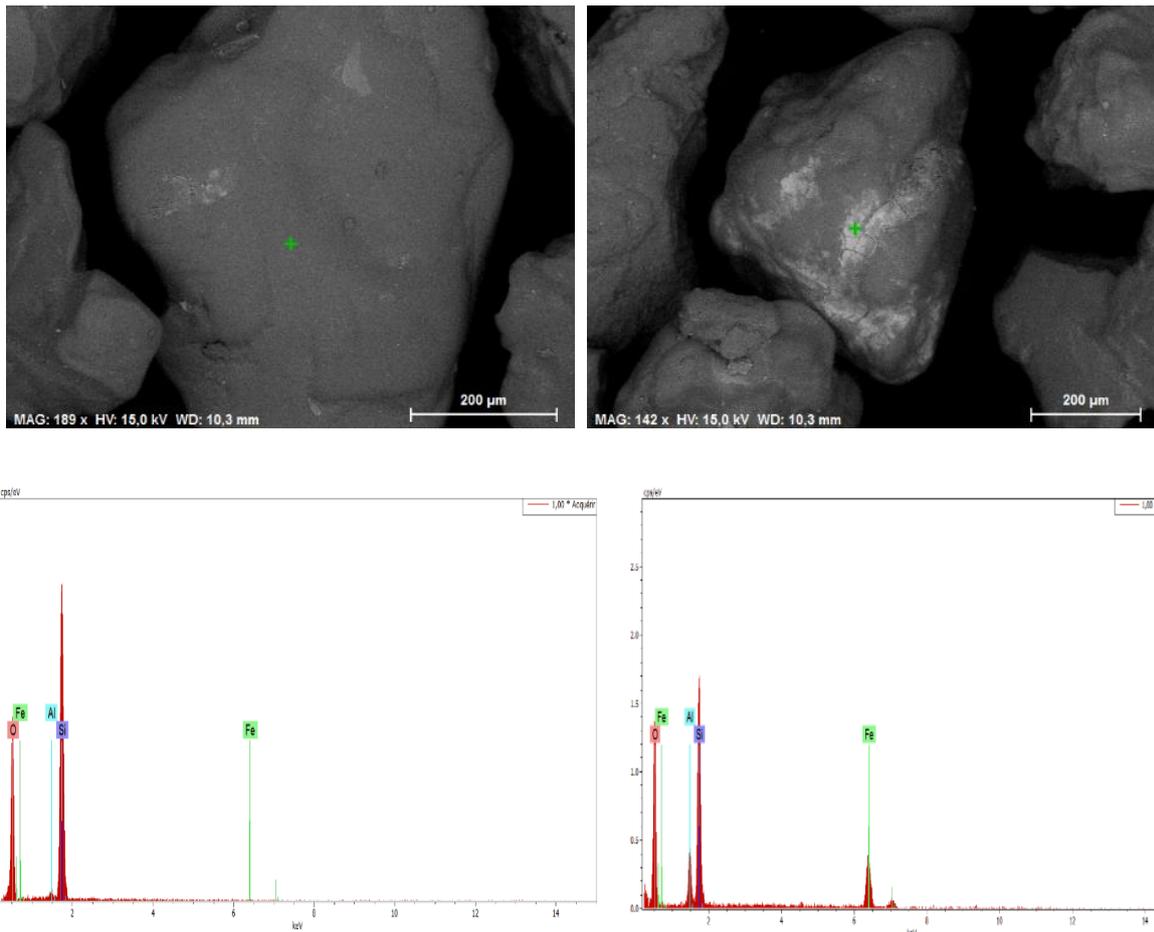


Figure II-10 : Images MEB et analyse élémentaire ESEM/EDS de la surface du sable.

Des expériences similaires à celles effectuées avec la brique ont été réalisées, c'est-à-dire attaque de 10g de sable préalablement chauffé à 500°C (pour transformer la kaolinite en métakaolinite) avec 40 cm³ de solutions d'hydroxyde de sodium de teneur 0,4M, 0,6M, 0,8M et 1M durant 6 jours à 90°C. Les analyses chimiques des solides obtenus sont données dans le tableau II-3.

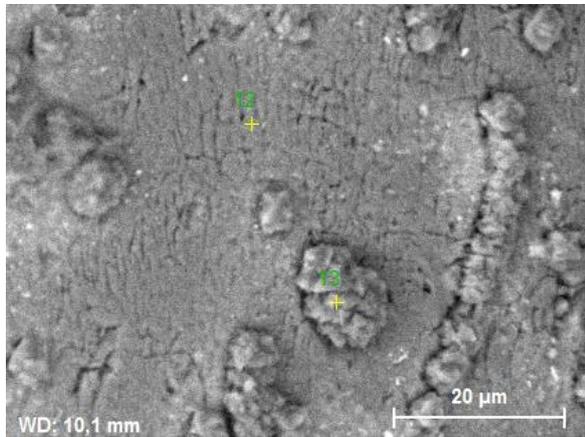
Tableau II-3 : Analyse chimique du sable avant et après traitements par NaOH.

Matériaux	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)
Sable brut	94 ±0,15	1,4 ±0,1	1,7 ±0,05	0,10 ±0,2	0,16 ±0,01	0,46 ±0,04	1,47 ±0,10
Sable traité par 0,4M NaOH	96,6	1,05	1,91	0,03	0,17	0,16	0,05
Sable traité par 0,6M NaOH	97,1	1,05	1,44	0,04	0,19	0,14	0,04
Sable traité par 0,8M NaOH	96,4	0,99	2,16	0,03	0,17	0,15	0,04
Sable traité par 1,0M NaOH	95,6	1,24	2,68	0,07	0,24	0,15	0,05

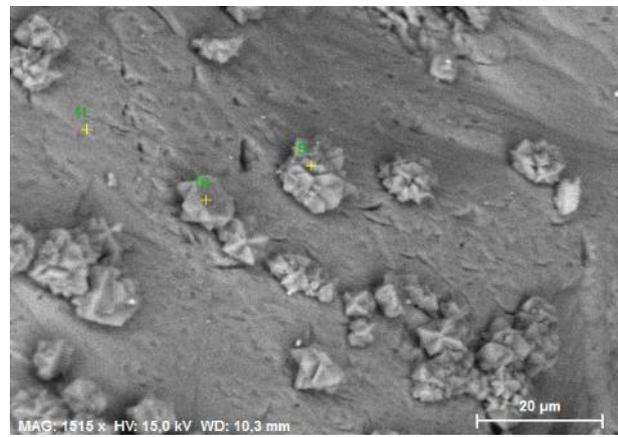
L'analyse chimique du sable prélevé dans l'Oubangui et chauffé à 500°C (tableau II-2) confirme la présence des métaux : aluminium, silicium et fer mais aussi en moindre quantité : titane, calcium, potassium et sodium probablement à l'état d'argiles, oxydes de fer, rutile, calcite, illite. Les teneurs en titane, sodium et calcium sont voisines de celles observées dans la brique.

La kaolinite dispersée s'est tout d'abord transformée en métakaolinite (produite lors du chauffage du sable) puis en zéolite en accord avec la diminution de l'aluminium lors des différents traitements et avec les résultats obtenus par MEB/EDS.

Concentration hydroxyde 0,4M

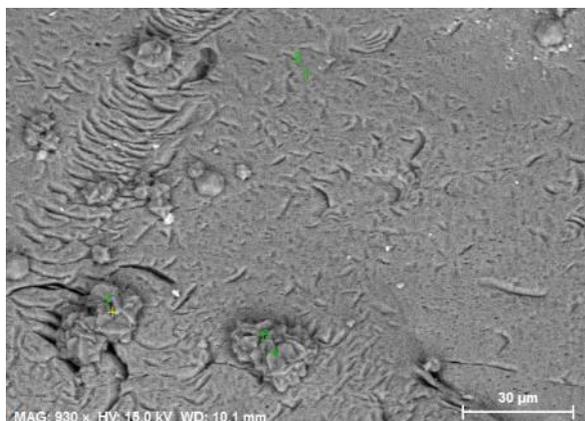


Concentration hydroxyde 0,6M

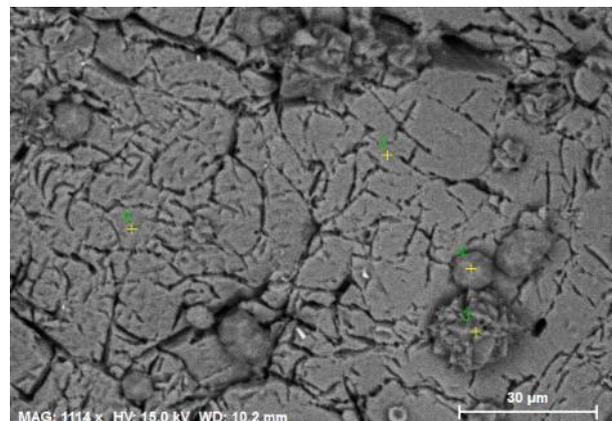


		Na (At%)	Al (At%)	Si (At%)	Na/Al	Na/Si	Si/Al
0,4M	Point 12	1,95	3,02	23,63	0,65	0,08	7,82
	Point 13	5,44	6,85	17,81	0,79	0,31	2,60
0,6M	Point 9	5,21	5,07	18,39	1,03	0,28	3,63
	Point 10	4,75	5,07	17,51	0,94	0,27	3,45
	Point 11	1,14	0,88	25,79	1,30	0,04	29,31

Concentration hydroxyde 0,8M



Concentration hydroxyde 1M



		Na (At%)	Al (At%)	Si (At%)	Na/Al	Na/Si	Si/Al
0,8M	Point 6	4,81	4,89	20,23	0,98	0,24	4,14
	Point 7	4,98	4,99	23,07	1,00	0,22	4,62
	Point 8	0,43	0,33	28,51	1,30	0,02	86,39
1M	Point 2	0,59	0,57	30,58	1,04	0,02	53,65
	Point 3	4,45	5,13	20,85	0,87	0,21	4,06
	Point 4	5,4	5	22,32	1,08	0,24	4,46
	Point 5	1,14	0,65	33,85	1,75	0,03	52,08

Figure II-11 : Images MEB/EDS et analyse élémentaire de la surface des grains de sable traités par NaOH (10g placé dans 40 cm³ à différentes concentrations 0,4M ; 0,6M ; 0,8M et 1M durant 6 jours à 90°C).

Les images MEB (figure II-11) montrent la présence de quelques cristaux de zéolites à la surface du sable, mais ces cristaux sont peu adhérents et parfois disparaissent au cours de la mesure. La présence de zéolite peut s'expliquer par la présence en faible quantité de kaolinite dans le sable transformé en métakaolinite après chauffage (500°C). L'analyse du sable montre d'ailleurs la présence d'aluminium (1,4% en Al₂O₃). Pour la concentration molaire en soude (1M), on remarque des fissures à la surface du sable, confirmées par un trouble de la solution d'attaque (voir ci-après). L'élimination de silice en milieu fortement alcalin pourrait expliquer la fragilisation de la brique traitée par l'hydroxyde en milieu fortement concentré (1M). Les analyses des points 12 (0,4M), 11 (0,6M) 8 (0,8M) et 2 et 5 (1M) (figure II-12 et II-13) correspondent à du quartz avec des traces d'aluminium (minéraux argileux). Les morphologies des cristaux à l'état dispersé sont quasi-identiques quelle que soit la concentration de l'hydroxyde de sodium. Les rapports Na/Al sont proches de 1 excepté pour la solution à 0,4M où ils sont voisins de 0,7. Les teneurs en silicium des cristaux sont plus élevées que celles de sodium et aluminium.

Afin d'identifier la zéolite formée à partir de ces échantillons sableux ayant réagi avec NaOH, nous avons étudié plus en détail un cristal (pt 1) de taille 9 µm (Figure II-12).

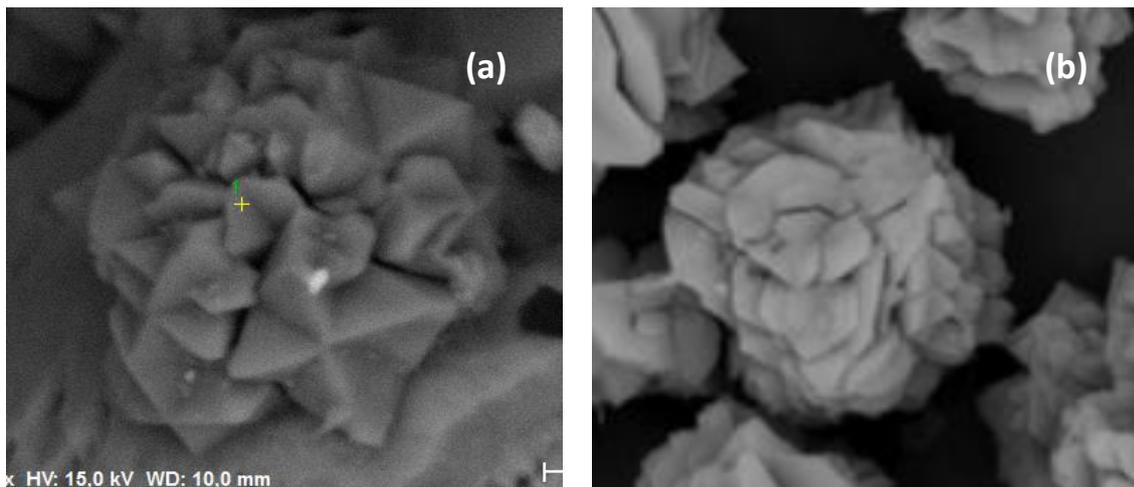


Figure II-12 : Image MEB/EDS :(a) du cristal (point 1) obtenu sur les grains de sable et (b) zéolite Na-P2 observée par Thiquynhxuan Le et al. (2019) [42].

Les rapports atomiques sont $Al/Si = 0,34$ et $Na/Si = 0,29$ et $Na/Al = 0,83$ donc proche de la composition de la zéolite Na-P2 donnée par Hansen et al [27] : $Na_4Al_4Si_{12}O_{32}, 14H_2O$. La morphologie de ce cristal est d'ailleurs comparable à celles des cristaux Na-P2 (tailles comprises entre 6 et 19 μm) obtenus par Thiquynhxuan et al [42], en faisant réagir un mélange de silicate de sodium et aluminat de sodium à 150°C sous l'effet de micro-ondes qui permet d'accélérer la cinétique de cristallisation (3 heures). La formation d'une zéolite avec un rapport Si/Al voisin de 3 peut s'expliquer par la formation d'un gel précurseur plus riche en silicium (provenant de l'attaque de la silice par NaOH) qu'en aluminium provenant des faibles quantités de minéraux argileux associés au sable. Ces résultats sont donc en accord avec les différents auteurs qui observent que la nature de la zéolite formée dépend beaucoup des rapports $Na/Al/Si$ [43].

Dans le cas des réactions avec la brique, le rapport Si/Al est principalement imposé par la métakaolinite ($Si/Al=1$), le silicium apporté par l'attaque du sable étant faible par rapport à celui apporté par les minéraux argileux.

La figure II-13 montre les quantités de silicium et d'aluminium solubles libérées dans le milieu réactionnel en fonction de la concentration en NaOH à la fin du traitement d'activation du sable à 90°C.

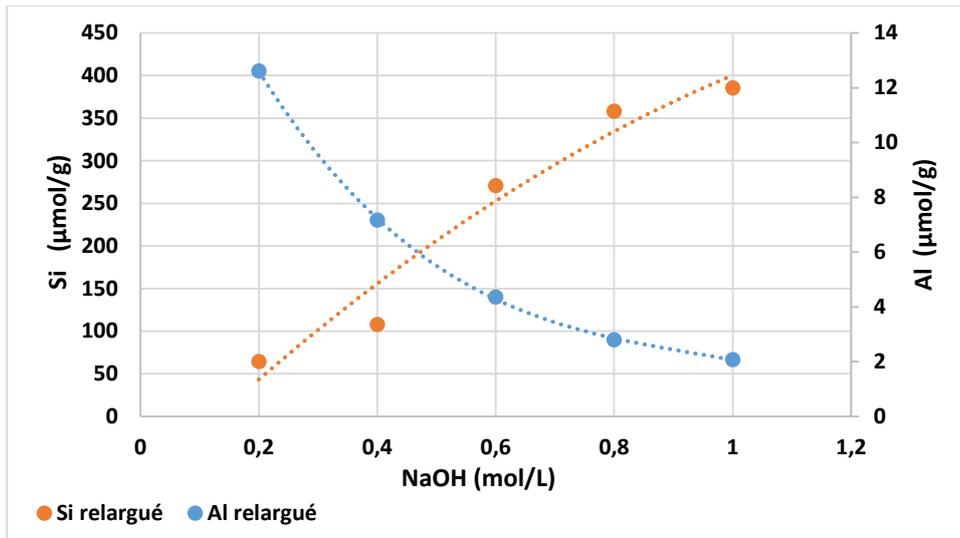


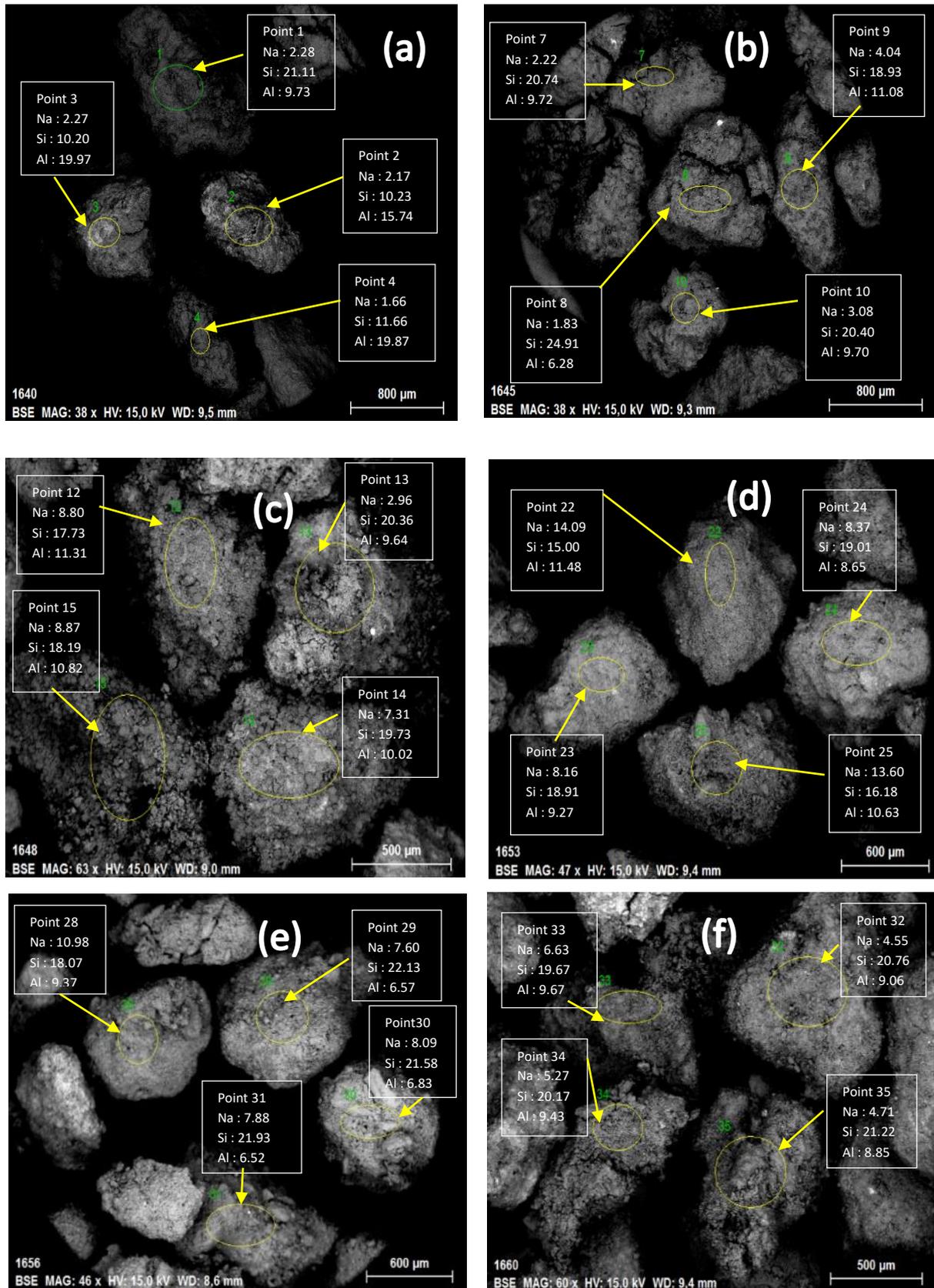
Figure II-13 : Quantités du Si et d'Al libérés par le sable après traitements par NaOH

Si la concentration en silicium augmente avec la concentration en soude, on observe la réaction inverse avec l'aluminium. L'augmentation de silicate avec les teneurs en soude semble être en contradiction avec les rapports Si/Al (voir tableau II-3) qui semblent augmenter légèrement dans la phase solide. Cette anomalie peut s'expliquer par l'hétérogénéité des différents grains de sables traités, d'autant plus que le rapport de la quantité de Si libéré sur la quantité de Si présent dans le sable est de l'ordre de 50.

Toutefois, la concentration en silicium libéré dans le sable est quatre fois supérieure à celle obtenue avec la brique. Contrairement à la brique, le rapport Si /Al dissous est 100 fois plus grand. Comme la teneur d'illite n'est que 3 fois plus importante dans la brique par rapport au sable, ces résultats confirment l'hypothèse que nous avons formulé précédemment c'est-à-dire une attaque partielle du quartz présent dans la brique lors de la réaction avec l'hydroxyde.

II-2.2.B. Caractérisation morphologique par ESEM/EDS de zéolite synthétisée à partir de grains de brique

Des observations et analyses de la surface d'échantillons de grains de brique traités en milieu alcalin par NaOH (0,1 – 1,5M) ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental (ESEM/EDS) avec une faible sensibilité (grossissement 500 à 800 µm/cm, figure II-14).



Figures II-14 : Analyse moyenne sur surface des grains de brique par MEB/EDS : (a) dans $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}$, (b) dans $0,4 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}$, (c) dans $0,6 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}$, (d) dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}$, (e) dans $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}$ et (f) dans $1,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}$.

Sur quatre petites surfaces, la composition chimique élémentaire moyenne en sodium, aluminium et silicium (exprimées en Atome/cent) a été déterminée par le système EDS couplé au MEB. Nous avons ensuite représenté les concentrations moyennes en Na, Al, Si et leurs rapports Na/Si, Al/Si et Na/Al (voir Tableau II-4). Certains cristaux ont une très forte hétérogénéité ; aussi avons-nous donné la valeur moyenne des 4 mesures en noir, et en rouge les moyennes en s'affranchissant des analyses du grain paraissant hétérogène. Dans le cas de la réaction avec une solution de NaOH à 0,8M, 2 séries de valeurs ont été proposées.

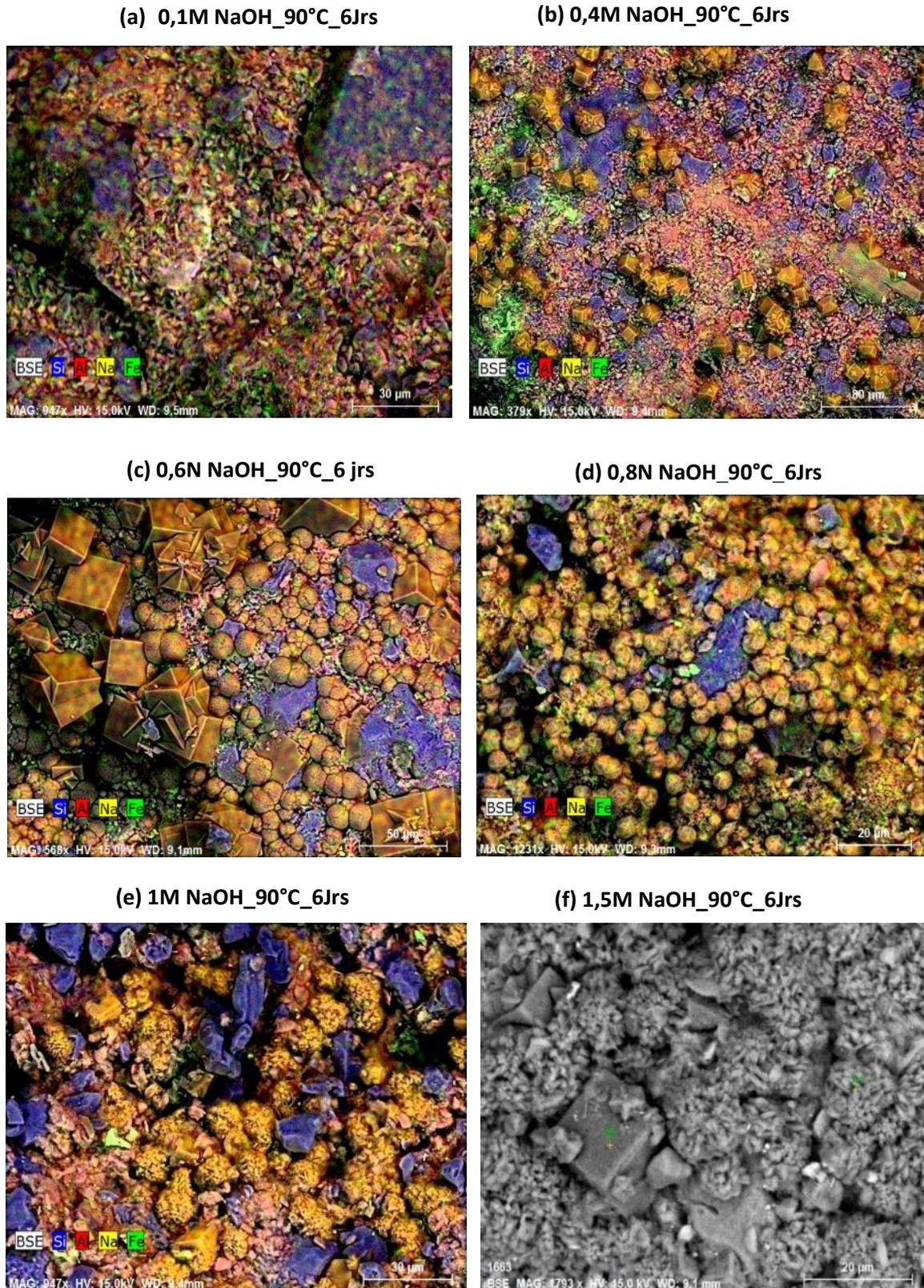
Tableau II-4 : Valeurs moyennes calculées des compositions chimiques élémentaires moyennes de la surface des grains de brique traités à différentes concentrations NaOH.

Brique activée par [NaOH]	Na At%	Al At%	Si At%	Na/Si	Al/Si	Na/Al
(a) : 0,1M	2,1±0,3	16,3±4,8	13,3±5,3	0,11	0,55	0,13
(b) : 0,4M	2,8±1,0	9,2±2	21,2±2,5	0,16	0,51	0,15
(c) : 0,6M	6,9±2,7	10,5±0,7	17,6±4,4	0,37	0,55	0,66
Points 12-14-15	8,3±0,8	10,7±0,6	18,5±1,0	0,45	0,58	0,78
(d) : 0,8M	11,1±3,2	10,0±1,3	17,3±2,0	0,64	0,60	1,1
Points 22-25	13,8±0,3	11,1±0,6	15,6±0,8	0,88	0,71	0,80
Points 23-24	8,3±0,1	8,9±0,4	18,9±0,1	0,44	0,47	0,93
(e) : 1M	8,6±1,6	7,3±1,4	20,9±1,9	0,41	0,35	1,18
(f) : 1,5 M	5,3±0,9	9,3±0,4	20,5±0,7	0,26	0,45	0,57

On peut remarquer que pour les concentrations en soude de 0,1 à 0,8 M (excepté les grains 23 et 24) les rapports Al/Si varient peu (0,51 à 0,60). Les rapports Na/Si et Na/Al augmentent jusqu'à des concentrations en soude de 0,8M, conformément à la figure II-8. Les rapports Na/Si et Al/Si pour les grains référencés aux points 23 et 24 (NaOH = 0,8M) et ceux résultants de la réaction avec les concentrations en hydroxyde 1 et 1,5 M diminuent, ce qui laisse suggérer la formation de zéolites plus riches en silicium.

Les grossissements utilisés ne permettent pas d'identifier la nature des zéolites et il a été dans une seconde étape appliqué la même technologie avec des grossissements plus importants afin d'identifier les morphologies des zéolites formées à la surface des grains de brique et évaluer leurs compositions chimiques élémentaires. L'étude a débuté par la réalisation d'une cartographie (voir figure II-15) des métaux

sodium, aluminium et silicium pour les mêmes échantillons. Le fer, probablement sous forme d'oxydes, apparaît aussi sur les cartographies.



Figures II-15 : Cartographies des éléments Si, Al, Na et Fe sur la surface des briques traitées en milieu alcalin (NaOH) à 90°C pendant 6 jours : (a) 0,1 mol.L⁻¹, (b) 0,4 mol.L⁻¹, (c) 0,6 mol.L⁻¹, (d) 0,8 mol.L⁻¹, (e) 1 mol.L⁻¹ et (f) 1,5 mol.L⁻¹ (image MEB).

Les cartographies ESEM/EDS des éléments Si, Al, Na et Fe à la surface des échantillons des briques activées dans différentes conditions alcalines (de 0,1 à 1M) et l'image MEB (1,5M) sont représentées sur la figure II-15. Plusieurs observations peuvent être faites quant à ces résultats :

- [NaOH] = 0,1M figure II-15(a) : On observe la présence de petits cristaux constitués d'Al, Na, Si, de particules riches en fer et de cristaux de quartz ;

- [NaOH] = 0,4M figure II-15(b) : Il y a formation de cristaux cubiques dispersés contenant Al, Na, Si, quelques cristaux de formes différentes (tétraogonales) et des zones constituées d'argile (Al, Si) qui n'ont pas réagi par manque d'hydroxyde et de quartz ;

- [NaOH] = 0,6M figure II-15(c) : On observe deux formes de cristaux différentes, constituées d'aluminium, sodium et silicium : les unes cubiques de tailles (4-10 μm) plus élevées qu'avec la concentration en NaOH à 0,4M, les autres sphériques (tailles : 3-7 μm) [44].

- [NaOH] = 0,8M figure II-15(d) : Seuls apparaissent les cristaux sphériques de taille (2-4 μm) plus petites que précédemment. Xu Zhang et al [43] ont montré que pour des concentrations plus élevées en hydroxyde, le nombre de germes dans le gel augmente et ainsi la vitesse de cristallisation augmente entraînant des cristaux plus petits.

- [NaOH] = 1 M, figure II-15(e) : On observe un ensemble dense (en raison d'une nucléation élevée due à la forte alcalinité) de cristaux sphériques éclatés de zéolites et des cristaux de quartz.

- [NaOH] = 1,5M, figure II-15(f) : On observe le même type de cristaux que précédemment avec la présence d'un cristal cubique plus petit qu'avec la concentration 0,6M.

Ces cristaux synthétisés dans ces différentes conditions se sont avérés similaires à ceux déjà identifiés dans la littérature [17, 35, 45-47] comme les zéolites, Na-A (LTA) pour les cubes et les zéolites Na-P (Gismondine) pour les sphères [10, 20-47]. Il convient de noter que pour des concentrations élevées en hydroxyde (1 et 1,5M), il apparait des suspensions très fines en solution (destruction des grains de brique) ce qui suggère que la stabilité des grains diminue en raison peut être de la dissolution du quartz ce qui peut être gênant pour leur utilisation en colonne. Notre étude sera donc par la suite limitée aux concentrations d'hydroxyde 0,6 et 0,8 M.

Dans la suite de cette étude, une analyse ponctuelle de cristaux est développée afin d'identifier plus précisément la nature des zéolites.

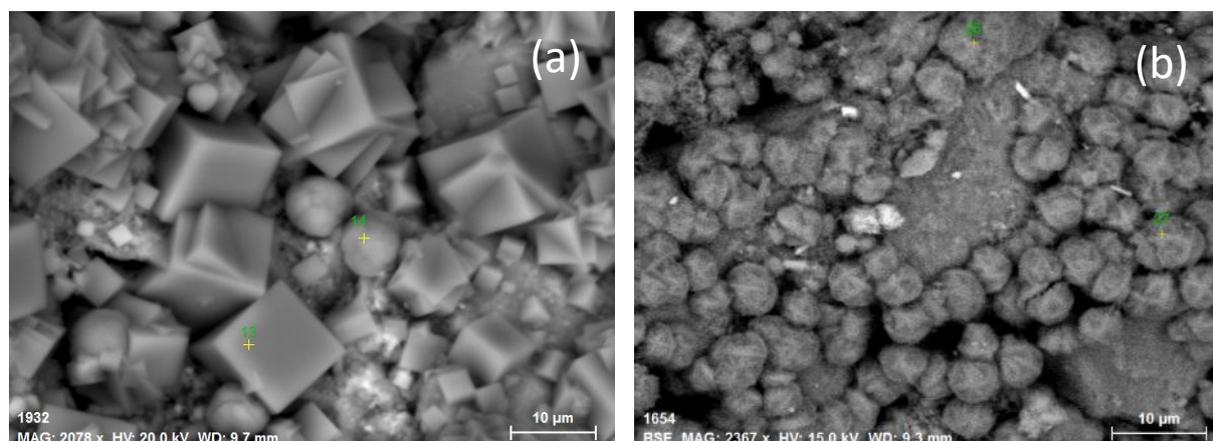


Figure II-16 : Images par ESEM des zéolites obtenues sur des grains de briques après activation à 90°C pendant 6 jours avec l'hydroxyde de sodium ($a = 0,6M$ et $b = 0,8M$).

Nous avons représenté sur la figure II-16 des images MEB de zéolites correspondant à un mélange de zéolites cubiques de taille comprise entre 4 et 11 μm et « sphériques » de taille 3-7 μm avec une solution de NaOH 0,6M [figure II-16(a)] et avec une solution NaOH 0,8M [figure II-16(b)] de zéolites sphériques de taille plus petites (3-6 μm) que précédemment. Les études par DRX et spectroscopie Raman détaillées dans les sections II-2.2.C et II-2.2.D ont montré que les zéolites obtenues avec $[\text{NaOH}] = 0,6M$ sont un mélange de Na-A (cubique) et Na-P (sphérique). Il faut signaler que la zéolite Na-P est souvent considérée comme un contaminant lors de la production industrielle de la zéolite Na-A, et que la zéolite Na-A évolue en Na-P si l'on augmente la concentration d'hydroxyde.

Avec la solution $[\text{NaOH}] = 0,8M$, on obtient uniquement les zéolites Na-P. Ces résultats sont d'ailleurs en accord avec une étude bibliographique [42].

Par ailleurs, l'étude par ESEM/EDS d'une dizaine d'échantillons a permis de déterminer une analyse moyenne des constituants.

Zéolite Na-A (cube)

Na = $14,3 \pm 0,4$ At% Al = $15,8 \pm 1,9$ At% Si = $15,6 \pm 1,1$ At%

A partir de ces données on peut évaluer la formule de la zéolite formée

(Na) $14,3 \pm 0,4$ **(Al)** $15,8 \pm 1,9$ **(Si)** $15,6 \pm 1,1$ **(O)** 64 **n H₂O** pour la zéolite Na-A(LTA)

Le déficit en sodium peut être compensé par d'autres cations (ex : K, ...).

Rappelons que la formule relevée dans la bibliographie est :

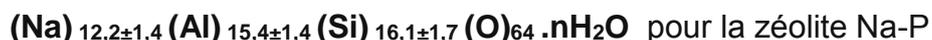


Zéolite Na-P (sphère)

$$\text{Na} = 12,2 \pm 1,4 \text{ At\%} \quad \text{Al} = 15,4 \pm 1,4 \text{ At\%} \quad \text{Si} = 16,1 \pm 1,7 \text{ At\%}$$

Hansen et al [] ont suggéré une formule générale de la zéolite P : $\text{Na}_x \text{Al}_x \text{Si}_{16-x} \text{O}_{32} y\text{H}_2\text{O}$

A partir de ces données on peut évaluer la formule de la zéolite formée



Le déficit en sodium peut être compensé par des cations, par exemple K^+ .

Breck [13], et d'autres chercheurs [12,21] signalent que la zéolite Na-A devient instable thermodynamiquement si on augmente l'alcalinité. Nous avons observé par MEB/EDS dans une réaction de grains de brique en présence d'une solution de NaOH à 0,8M, la formation d'un cristal « sphérique » sur une face d'un cristal cubique qui pourrait résultant de la transformation d'un cristal cubique (Na-A) en cristal sphérique (Na-P) ou d'une "syncrystallisation" (figure II-17).

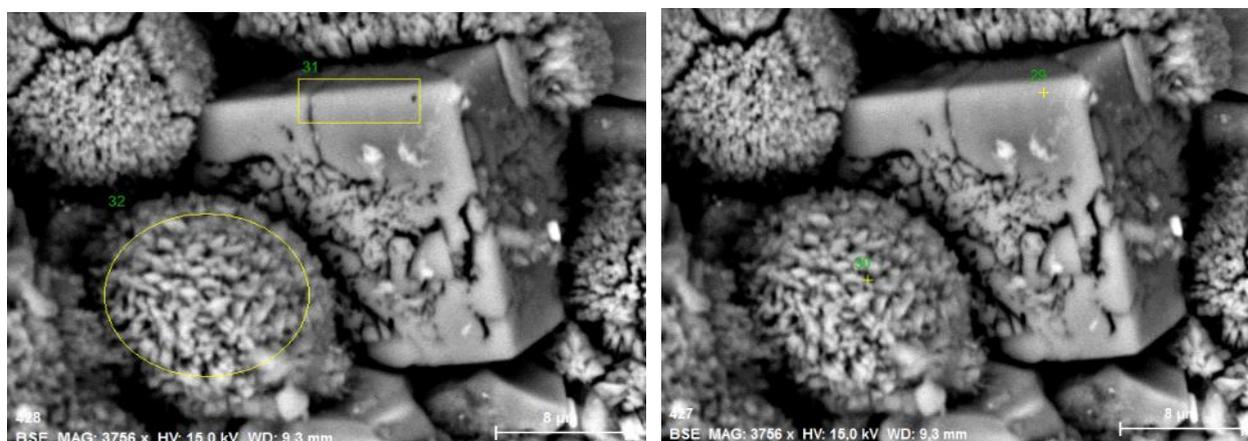


Figure II-17 : Syncrystallisation de cristaux cubiques et sphériques dans la brique activée à 0,8 mol.L⁻¹ à 90°C pendant 6 jours

Deux analyses ont été réalisées sur de petites surfaces de ces 2 formes géométriques (tableau II-5)

Tableau II-5 : Valeurs en pourcentage atomique (At%) des compositions chimiques élémentaires de la brique activée à 0,8 mol.L⁻¹ de NaOH.

	Na (At%)	Al (At%)	Si (At%)	Na/Al	Na/Si	Si/Al
Point 29 (cube)	14,02	14,48	15,71	0,97	0,89	1,08
Point 30 (sphère)	10,27	12,05	17,38	0,85	0,59	1,44

Ces valeurs sont proches de celles observées précédemment pour la zéolite cubique Na-A et la zéolite sphérique Na-P, (Si on veut comparer avec la formule donnée par Hansen la formule serait $\text{Na}_{5,5} \text{Al}_{6,5} \text{Si}_{9,5} \text{O}_{16} \cdot y\text{H}_2\text{O}$) donc un léger défaut de sodium

Adriana Remira Ramirez [28] signale que l'addition de silicate de sodium au mélange métakaolinite / hydroxyde de sodium rend plus complète la transformation de la zéolite Na-A en Na-P. Ismail et al. [48] pensent que la nucléation de la zéolite est favorisée par un excès d'aluminate. Lors de la réaction avec l'hydroxyde, une petite partie du quartz contenu dans la brique est transformé en silicate de sodium. Cette attaque est d'autant plus importante que la concentration en NaOH est élevée, ce qui justifierait qu'avec la solution de NaOH à 0,8M davantage de zéolite Na-P soit formée.

En vue de vérifier cette hypothèse, deux expériences ont été effectuées : l'une par ajout d'aluminate de sodium et l'autre par apport de silicium sous la forme de silicate de sodium au milieu réactionnel. Les expériences ont été réalisées avec des concentrations en NaOH égales à 0,6M en ajoutant soit de l'aluminate de sodium, soit du silicate de sodium, les conditions expérimentales étant identiques (1 journée à température ordinaire et 6 jours à 90°C).

Sur la figure II-18 est représentée l'image MEB de la brique après activation en additionnant $2 \cdot 10^{-2}$ moles d'aluminate de sodium à 8 g de brique en suspension dans 40 cm^3 d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0,6M, soit une quantité similaire d'aluminium à celle contenue dans la quantité de métakaolinite de la brique.

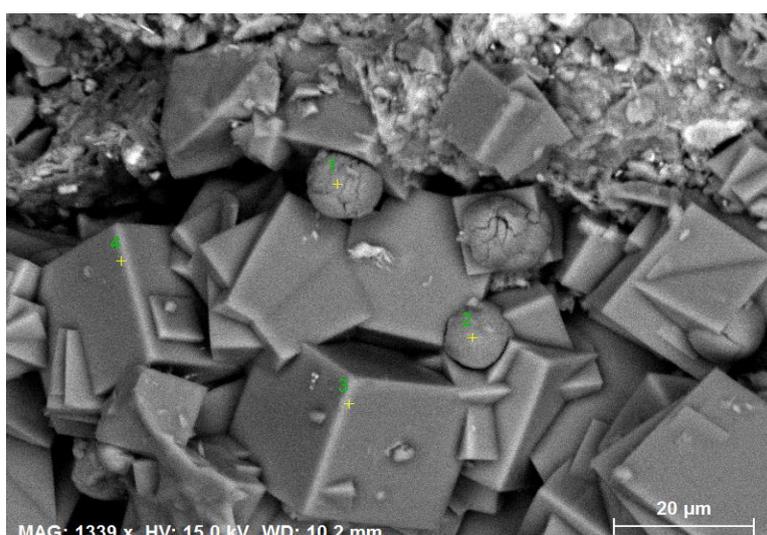


Figure II-18 : Image MEB de zéolites (NaA et NaP) sur la surface des grains de brique traités en présence de AlO_2Na ($2 \cdot 10^{-2}\text{M}$) dissous dans NaOH (0,6M).

L'étude ESEM/EDS du solide obtenu montre la présence de : (i) quelques cristaux sphériques en quantité moindre que dans l'expérience sans aluminat ; (ii) des cristaux cubiques bien formés et ; (iii) des lamelles de cubes. Cette formation de lamelles peut être favorisée par une augmentation de la nucléation et de la vitesse de cristallisation comme le suppose Ismail et al. [48], phénomène qui entraînerait la formation d'un assemblage de cubes limitant la croissance des cristaux dans certaines directions. Les analyses ponctuelles en surface des cristaux sphériques (aux points 1 et 2) et des cristaux cubiques (aux points 3 et 4) sont regroupées dans le tableau II-6.

Tableau II-6 : Valeurs en pourcentage atomique (At%) des compositions chimiques élémentaires des grains de brique traités en présence de AlO_2Na ($2 \cdot 10^{-2}\text{M}$) dissous dans NaOH (0,6M).

	Na (At%)	Al (At%)	Si (At%)	Na/Al	Na/Si	Si/Al
Point 1	11,5	16,4	19,0	0,70	0,61	1,16
Point 2	12,3	13,7	15,2	0,89	0,81	1,11
Point 3	13,0	13,1	13,7	0,99	0,95	1,04
Point 4	13,0	13,2	13,6	0,98	0,96	1,03

On peut remarquer que les zéolites cubiques ont des concentrations en aluminium, sodium et silicium égales et donc seraient plus pures, mais que le solide total obtenu comporte encore une petite quantité de Zéolite Na-P sous forme de sphères. Au contraire de la phase zéolite Na-A dont les rapports Na/Al/Si sont égaux à l'unité, les 2 cristaux sphériques de Na-P ont des compositions différentes ($\text{Si} > \text{Al} > \text{Na}$).

Nous avons réalisé la même expérience en remplaçant la solution d'aluminat par une solution de silicate en ajoutant 2×10^{-2} moles de silicate de sodium à 8 g de brique dans 40 cm^3 de la solution d'hydroxyde de sodium 0,6M. L'image ESEM/EDS du produit formé est donnée Figure II-19. On observe la présence de 3 types de cristaux : cubiques, sphériques et d'autres ayant la forme d'une bipyramide tétraгонаle.

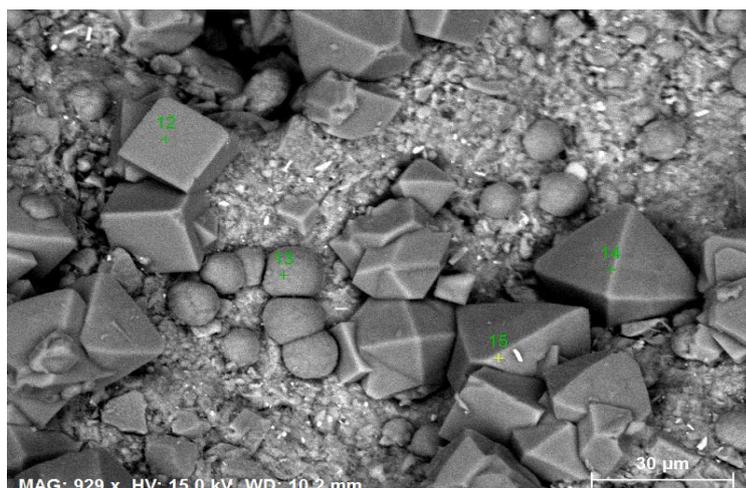


Figure II-19 : Image ESEM/EDS de zéolites formées sur la surface des grains de brique traités en présence de Na_2SiO_3 ($2 \cdot 10^{-2}\text{M}$) dissous dans NaOH ($0,6\text{M}$)

Les concentrations en Na, Al et Si et les rapports pour ces types de cristaux sont dans le tableau II-7.

Tableau II-7 : Valeurs en pourcentage atomique (At%) des compositions chimiques élémentaires des grains de brique traités en présence de Na_2SiO_3 ($2 \cdot 10^{-2}\text{M}$) dissous dans NaOH ($0,6\text{M}$).

	Na (At%)	Al (At%)	Si (At%)	Na/Al	Na/Si	Si/Al
Point 12 (cubiques)	13,2	13,7	13,4	0,96	0,98	1,02
Point 13 (sphériques)	11,5	14,1	16,8	0,82	0,68	1,19
Point 14 (bipyramide tétraogonale)	14,4	12,1	13,4	1,19	1,07	1,11
Point 15 (bipyramide tétraogonale)	14,6	12,8	14,3	1,14	1,02	1,12

On peut remarquer que pour les cristaux cubiques, nous avons toujours $\text{Na} = \text{Al} = \text{Si}$, et pour les cristaux sphériques $\text{Na} < \text{Al} < \text{Si}$. Les cristaux de forme bipyramide tétraogonale correspondent à la zéolite Faujasite [49], de type X [9]. L'analyse ponctuelle de cette zéolite montre un rapport Si/Al de 1,11-1,12 pour les points 14 et 15 respectivement, en accord avec la zéolite Faujasite de type X avec Si/Al compris entre 1,0 et 1,5 (et non au type Y où $\text{Si/Al} > 1,5$) [50].

Guth et al. [51] ont montré que les zéolites préparées à partir d'un gel présentent souvent une variation des paramètres cristallins et en particulier une hétérogénéité de composition au cours de la cristallisation. Une seule analyse ponctuelle n'est donc pas toujours représentative de la composition moyenne du cristal. Pour une meilleure précision, il a été effectué une série d'analyses ponctuelles sur la radiale mentionnée par une flèche (Figure II-20), en partant du cristal cubique, vers le cristal à la forme

bipyramide tétragonale en passant par deux cristaux sphériques. Le cliché est normalisé, c'est-à-dire que l'oxygène est négligé et la somme des atomes est ramenée à 100.

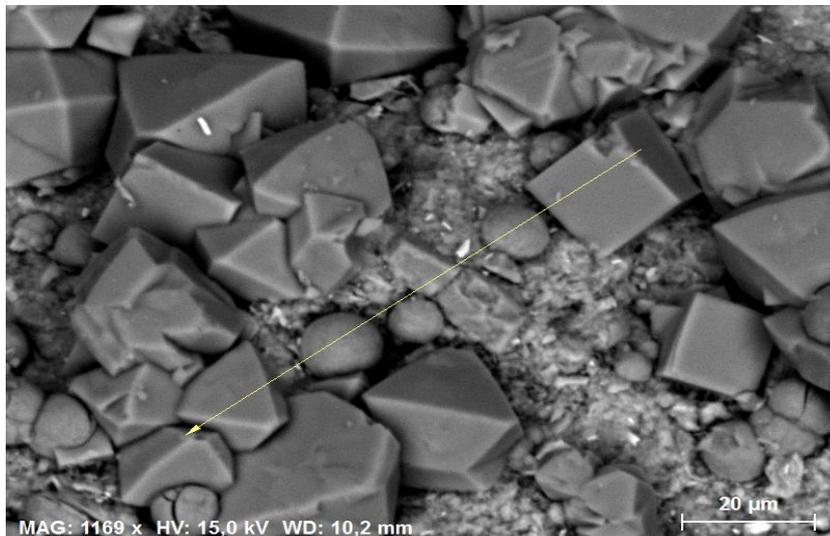


Figure II-20 : Micro-observation par ESEM/EDS de zéolites formées sur brique traitée en milieu Na_2SiO_3 ($2 \cdot 10^{-2}\text{M}$) dissout dans NaOH ($0,6\text{M}$)

On peut effectivement voir sur la figure II-21 des hétérogénéités de composition sur la surface des cristaux. Selon le sens de la flèche (de gauche à droite), plusieurs domaines sont observables :

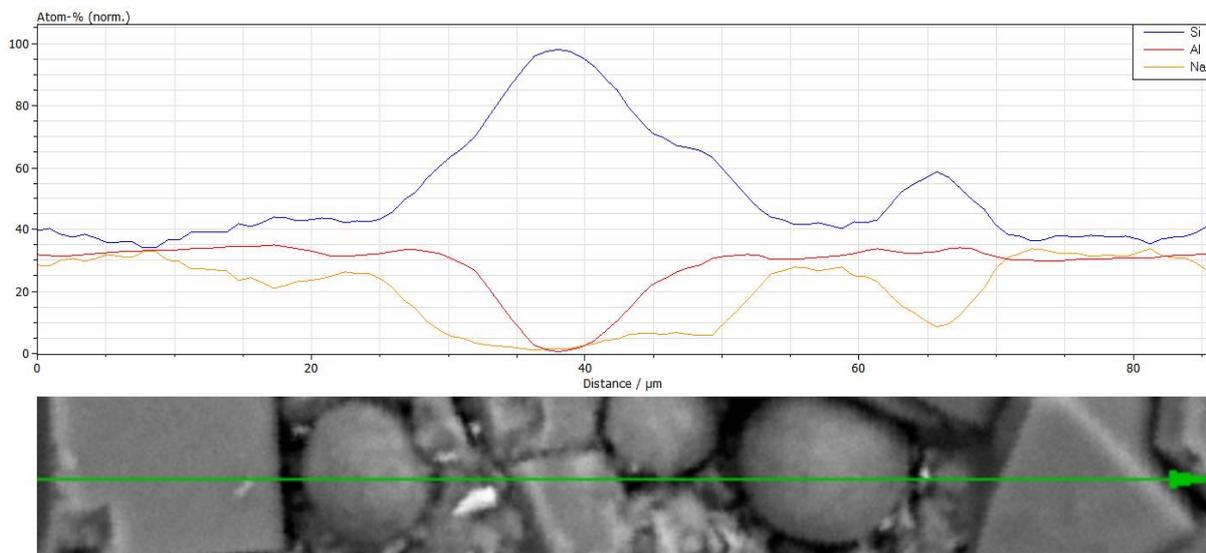


Figure II-21 : Micro-observation par MEB/EDS de zéolites formées sur brique traitée en milieu Na_2SiO_3 ($2 \cdot 10^{-2}\text{M}$) dissout dans NaOH ($0,6\text{M}$) et analyse sur une distance de $85\mu\text{m}$ des éléments Si, Al et Na.

- 0 à 17 μm : cristal cubique : zéolite Na-A. Si l'aluminium est sensiblement constant sur toute la surface, on retrouve au centre de la face $\text{Na} = \text{Al} = \text{Si}$ et sur les extrémités, un léger excès de silicium ;
- 20 à 27 μm : cristal sphérique : zéolite Na-P. La composition est relativement homogène avec une composition $\text{Si} > \text{Al} > \text{Na}$;
- 35 à 42 μm : cristal de quartz (principalement Si) entouré d'argile (composé Al - Si). Le quartz n'est constitué que de silice cristallisée ;
- 52 à 64 μm : Cristal sphérique : zéolite Na-P mais avec $\text{Na}/\text{Al} = 0,81$ et $\text{Si}/\text{Al} = 1,3$;
- 70 à 85 μm : Cristal forme bipyramide tétragonale « Faujasite » : les concentrations Na et Al sont égales et le rapport $\text{Si}/\text{Al} = 1,22$, voisin de 1,23. Ce rapport qui correspond à la zéolite Linde Type X de formule $\text{Na}_{86} \text{Al}_{86} \text{Si}_{106} \text{O}_{384}, w\text{H}_2\text{O}$ [52].

En conclusion, nous avons pu montrer que l'addition d'aluminate au mélange brique/hydroxyde, augmente le nombre de germes lors de la nucléation qui induit une limitation dans la croissance des cristaux dans certaines directions en accord avec Ismail et al. [48]. L'addition de silicate conduirait à la présence de 3 types de zéolites : les zéolites Na-A, Na-P et Na-X.

L'analyse par ESEM/EDS des différentes zéolites formées a montré de légères variations par rapport aux formules chimiques relevées dans la bibliographie. Afin de confirmer l'identification, nous avons réalisé une étude par diffraction des rayons X des solides obtenus pour des concentrations en soude de 0,6 et 0,8M.

II-2.2.C. Caractérisation des zéolites par DRX.

Des analyses par diffraction des rayons X avec une anticathode de cuivre ont été effectuées sur les échantillons des grains de brique avant et après un traitement d'activation en milieu alcalin (0,6M et 0,8M) à l'angle de diffraction (2θ). La gamme 2θ se situe entre 10° et 60° . Les diffractogrammes obtenus (figure II-22) avec la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) sont donnés en fonction de 2θ .

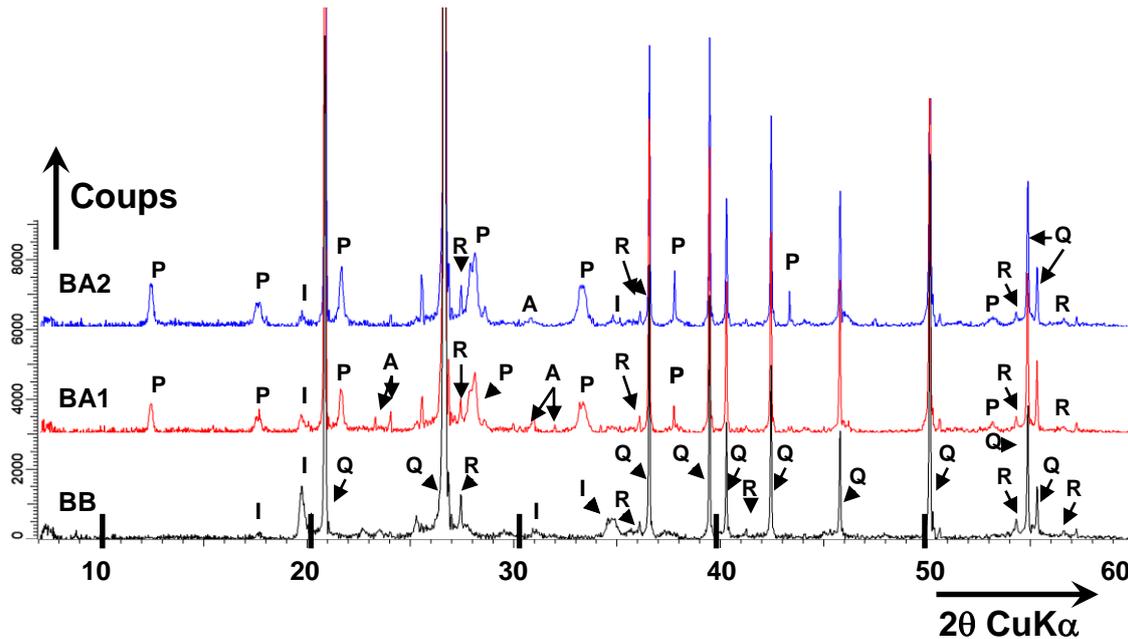


Figure II-22 : Diffraction des rayons X des briques avant et après traitement en milieu alcalin à 90°C pendant 6 jours : BB (Brique Brute), BA1 (Brique Activée à 0,6 mol.L⁻¹NaOH) et BA2 (Brique Activée à 0,8 mol.L⁻¹NaOH) ; (Q : quartz, R : rutile, I : illite, P : zéolite P, et A : zéolite A).

Les diffractogrammes RX obtenus sur les briques brute (**BB**) et activées dans NaOH à 0,6 mol/L (**BA1**) et à 0,8 mol/L (**BA2**) sont donnés dans la figure II-22. Dans le cas de la brique brute, on observe principalement le quartz (**Q**), et en faibles teneurs l'illite (**I**) et le rutile (**R**). Trois composés se sont révélés être les principales phases cristallines de la brique. Le quartz a été identifié par les angles de diffraction 2θ (les indices de Miller, hkl, sont indiqués entre parenthèses): 20,9° (100); 26,6° (011); 36,5° (110); 39,5° (102); 40,3° (111); 42,4° (200); 45,8° (201); 50,2° (112); et 54,9° (022) [Code de collection ICSD: 89276].

En raison des faibles quantités d'illite (**I**) et de rutile (**R**) dans la brique, seuls apparaissent les pics les plus intenses : illite: 217,9° (004), 19,8° (021), 31,1° (007), 34,3° (034) et 37,1° (117) [ICDD (Centre international de données de diffraction): 00-009-0343]; rutile: 27,4° (110), 36,1° (101), 41,2° (111); 44,0° (210), 54,3° (211) et 56,6° (220) [Code de collecte ICSD: 168140].

Normalement, la métakaolinite qui représente 25% de la masse totale de la brique, donne un signal très faible et large [14, 38] : son intensité maximale mesurée à

20° (rayonnement $K\alpha_1Cu$) $\approx 22^\circ$ [21] n'a pas été détectée dans le diffractogramme aux rayons X de la brique brute après chauffage.

Après six jours de traitement en milieu alcalin dans une solution de NaOH à 0,6 mol.L⁻¹ (**BA1**), il apparaît de nouveaux pics dans le diffractogramme (en plus de ceux attribués au quartz, l'illite et le rutile) correspondant aux pics principaux caractéristiques des zéolites Na-A (A) et Na-P (P) :

- La zéolite Na-A (A) a été identifiée par les valeurs 2θ suivantes : 22,8° (620); 24,0° (622); 30,0° (644 et 820); 30,8° (822 et 660); 31,7° (662); et 34,2° (664) [44-53].
- La zéolite Na-P (P) a été identifiée pour les valeurs de 2θ : 12,5°; 17,7°; 21,7°; 28,2°; 33,4°; et 53,2° [53].

Le diagramme RX des échantillons traités en milieu alcalin dans une solution de NaOH à 0,8 mol/L⁻¹ (**BA2**) montre une augmentation de l'intensité des pics correspondants à la zéolite Na-P, et une diminution des pics correspondants à la zéolite Na-A. Ces résultats sont en accord avec les conclusions obtenues par l'étude à l'aide de l'ESEM. Cette observation confirme également l'hypothèse formulée précédemment que, dans nos conditions expérimentales, la zéolite Na-A se transforme en zéolite Na-P, une phase plus stable [16, 21] en milieu plus alcalin.

II-2.2.D. Caractérisation de zéolites synthétisées par spectroscopies Raman

Les spectres micro-Raman ont été enregistrés à la température ambiante en utilisant une longueur d'onde d'excitation égale à 632,8 nm. La figure II-23 montre les spectres micro-Raman observés dans la plage de 100-1000 cm⁻¹ pour plusieurs régions ciblées sur les échantillons de la brique après traitement en milieu alcalin (0,6 et 0,8 mol/L de NaOH) en vue d'identifier les différentes particules.

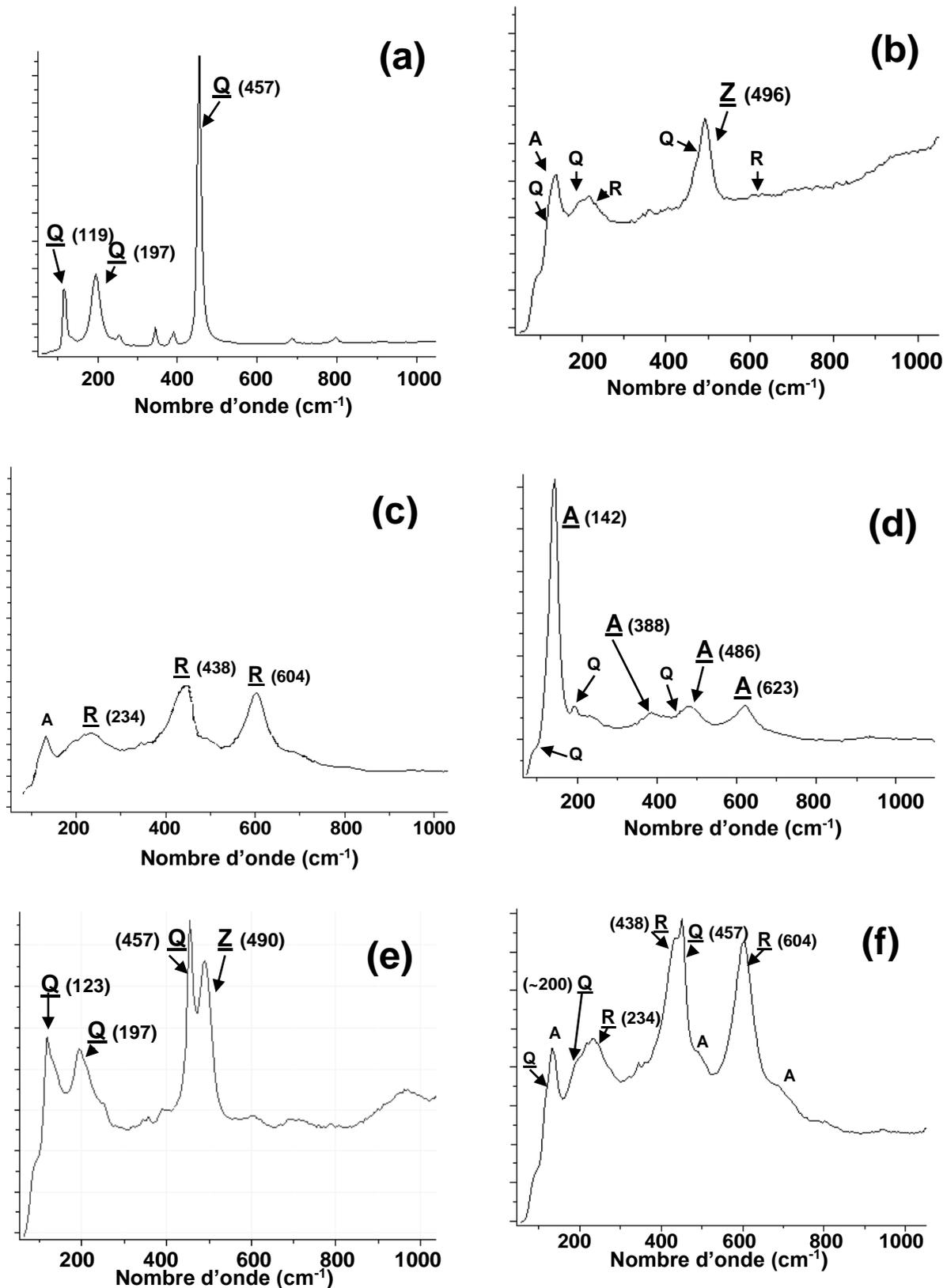


Figure II-23 : Spectres micro-Raman de quelques régions ciblées de l'échantillon de briques traité en milieu alcalin. Q : Quartz, R : Rutile A : Anatase et Z : Zéolite

Sur les figure II-23 (a, e, f) on observe une bande intense à 457 cm^{-1} attribuée à l'élongation symétrique des vibrations Si—O dans la structure du quartz [54]. Cette bande forte de Raman à 457 cm^{-1} prouve l'abondance de quartz dans la brique et sa stabilité après le traitement de la brique en milieu alcalin en accord avec l'étude DRX. Les autres raies correspondant au quartz (figure II- 23 a, e et f) $119\text{-}123$ et $197\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ et les épaulements (b, d et f) sont aussi observées [55-56].

De plus, les spectres Raman de certaines régions ciblées montrent une bande relativement intense à $490\text{-}496\text{ cm}^{-1}$, qui confirme la présence dominante de zéolite Na-P sur la surface de la brique, voir figure II-23 (b) [57-59]. La raie Raman de la zéolite Na-P est liée au mouvement de torsion des liaisons T—O—T (avec T = Si; Al), et sa valeur dépend de l'angle moyen T—O—T [60-61]. La structure de la zéolite Na-P est en effet constituée de noyaux à quatre chaînons constituant le plus petit bloc de l'édifice (voir II-1.2) [57,59]. D'autres zones ciblées d'échantillons de briques traitées avec NaOH ont également révélé de manière dispersée des particules presque pures tels que le rutile et l'anatase, voir figures II-23 (a), (c) (d) et (f). Tous ces minéraux présents dans les grains de brique avaient également été identifiés par la technique de diffraction des rayons X à l'exception de l'anatase, en raison de sa faible quantité dans la brique. Finalement, les résultats en spectroscopie micro-Raman sont cohérents avec ceux obtenus par ESEM/EDS et DRX.

En résumé les différentes techniques d'analyses appliquées ont permis d'identifier les morphologies des différents structures de zéolites formées à la surface des grains de brique et d'évaluer leurs compositions élémentaires. En combinant les résultats ESEM/EDS, DRX, et micro-Raman, nous avons pu montrer que le traitement de la brique en milieu alcalin à une température de 90°C pendant six jours conduit à la transformation de la métakaolinite en zéolite Na-A et Na-P. Cette dernière serait thermodynamiquement plus stable dans nos conditions de synthèse. Pour certaines zéolites formées, le rapport atomique Na/Al est <1 , ce qui laisse suggérer que d'autres cations tels que K^+ , Ca^{2+} et/ou Mg^{2+} contribuent à assurer l'équilibre des charges électriques dans ces réseaux zéolitiques.

II-2.2.E. Caractérisation de zéolite synthétisée par RMN-MAS

Dans les paragraphes précédents nous avons montré qu'après dissolution de la métakaolinite, des gels d'aluminosilicates de sodium ont été initialement formés à la

surface des grains de brique avant chauffage de la suspension. Pendant le chauffage, ce gel cristallise en zéolites du type A et P (Na-A et Na-P) à la surface des grains de brique.

Pour soutenir ces résultats, une analyse a été réalisée et les spectres RMN-MAS de ^{23}Na et de ^1H dans les grains de brique après traitement en milieu alcalin pour mettre en évidence l'abondance d'ions sodium hydratés associés aux sites de charge négative à la surface des grains de brique et aussi caractériser les atomes Si des zéolites synthétisées afin d'étudier l'environnement des atomes Na, Si et H de la brique modifiée.

1)- Les spectres RMN-MAS de ^{23}Na et ^1H

Les figures II-24 A et B montrent les spectres RMN-MAS de ^{23}Na et ^1H des échantillons de la brique brute et de briques traitées en milieu alcalin avec 0,6 mol/L et 0,8 mol/L de NaOH à 90°C pendant 6 jours.

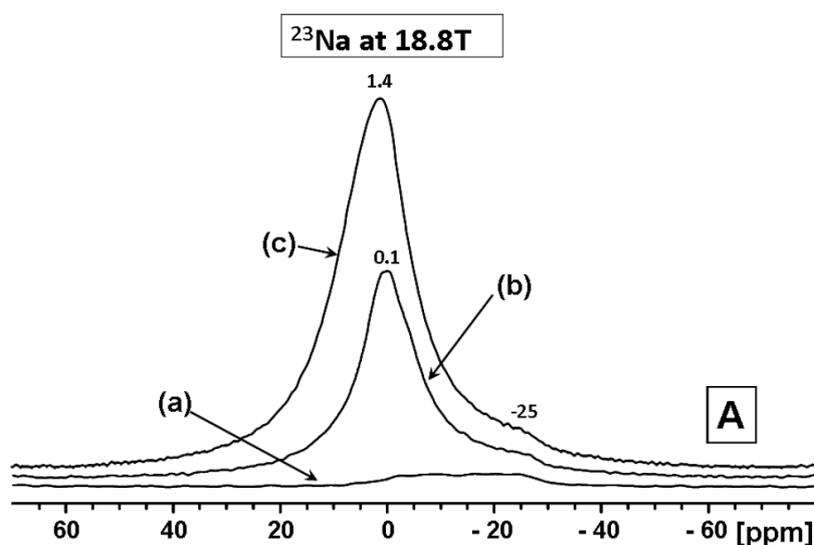


Figure II-24 A : Spectres RMN-MAS de ^{23}Na de la brique brute (a) ; de la brique traitée à 0,6 mol/L de NaOH (b) et de la brique traitée à 0,8 mol/L (c).

Les spectres RMN-MAS de ^{23}Na des échantillons de briques traitées montrent des spectres RMN centrés à 0,1 et 1,4 ppm [figure II-24 A (b, c)] alors que la brique brute ne contenant de sodium, aucun spectre RMN ^{23}Na n'est obtenu [Figure II-24 A (a)]. Ces pics sont comparables à ceux rapportés dans la littérature sur les zéolites et

les minéraux argileux [62]. Il convient de noter que le déplacement chimique du sodium obtenu dans les zéolites est suffisamment proche de celui observé pour les ions sodium en solution [63-65], ce qui indique que les ions Na^+ adsorbés dans les zéolites seraient hydratés sous la forme $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x^+$ pouvant générer la formation de complexes de sphère externe avec les sites actifs de charge négative : $>\text{S}-\text{O}^-$ (avec $\text{S} = \text{Si}$ et Al) [66] à la surface de brique. La formation des complexes de sphère externe serait favorisée par l'implication des forces électrostatiques à l'interface brique/eau entre les complexes formés et les sites chargés négativement présents à la surface de la brique. Cependant, la largeur du signal de ^{23}Na en RMN semble indiquer que différents environnements des ions Na^+ hydratés devraient exister (Figure II-24 A). Il est également intéressant de noter qu'avec l'augmentation de la concentration de NaOH , le signal de ^{23}Na en RMN est plus important, indiquant davantage de sodium dans la structure zéolitique en accord avec le tableau II-3.

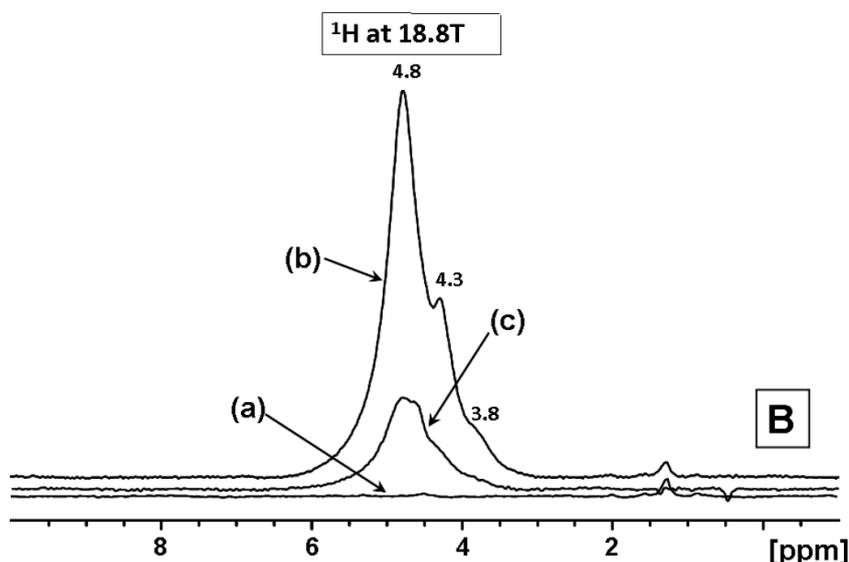


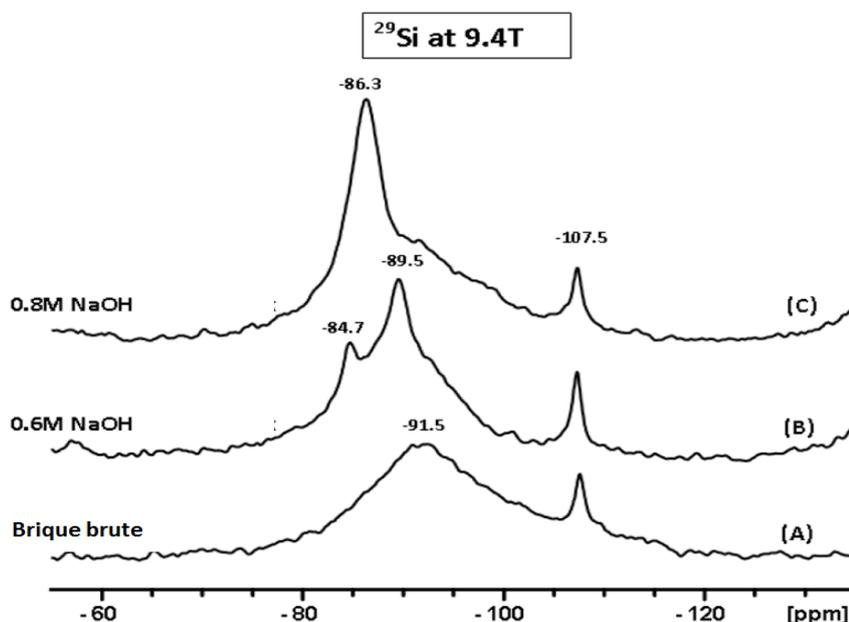
Figure II-24 B : Spectres RMN-MAS de ^1H (B) de la brique brute (a) ; de la brique traitée à 0,6 mol/L de NaOH (b) et de la brique traitée à 0,8 mol/L (c).

Dans le spectre RMN-MAS de proton ^1H de la $\text{BT}_{0,6}$ (brique traitée à NaOH avec $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH à 90°C pendant 6 jours), on observe un signal intense autour de 4,8 ppm accompagné de faibles pics à 4,3 ppm et 3,8 ppm (Figure II-24 B (b)) alors que ces résonances RMN n'ont pas été détectées dans le spectre RMN ^1H de la BB (figure

II-24 B (a)). Cette observation confirme qu'une large distribution de molécules d'eau est effective dans la structure des zéolites de la brique selon les travaux de Greiser et al., sur des composites géopolymère-zéolite [67] et, selon Glid et al., sur la métakaolinite alcaline [68]. Les résonances RMN de ^1H centrées à 4,8 ppm sont attribuées aux protons de l'eau intervenant dans les liaisons hydrogène fortes et présents dans les cages α de zéolite et les pics centrés sur 4,3 ppm sont attribués aux protons de l'eau dans les cages β de zéolite de la brique. Cependant, les faibles pics centrés à 3,8 ppm sont probablement liés aux résonances des protons de molécules d'eau fortement adsorbées sur des cations Na^+ fixés dans d'autres zones argileuses à la surface de la brique. Dans le spectre RMN-MAS de proton ^1H de $\text{BT}_{0,8}$ (brique traitée à 0,8M) le signal correspondant est plus faible en raison peut être de volume de cages plus petites. De plus la zeolite Na-A a une capacité d'adsorption de l'eau (0,29mg/g) supérieure à la zéolite Na-P (0,24mg/g) et la déshydratation ne se fait que pour des températures supérieures à 200°C . On peut donc supposer que les briques activées ont été séchées à 90° pendant 24 heures, la zéolite 0,6N contenait plus d'eau [69].

2)- Les spectres RMN-MAS de ^{29}Si

La figure II-25 montre les spectres RMN-MAS de ^{29}Si de BB, $\text{BT}_{0,6}$ et $\text{BT}_{0,8}$.



Figures II-25 : Spectres RMN-MAS ^{29}Si de la brique brute (A) ; la brique traitée à 0,6mol/L de NaOH (B) et la brique traitée à 0,8 mol/L (C).

Le spectre RMN-MAS de ^{29}Si de la brique (A) a révélé une bande plus large à -91,5 ppm et (Figure II-25 (A)). Ces résonances caractérisent une modification structurale dans la brique, due à la transformation de la kaolinite en métakaolinite par déshydroxylation conduisant à un matériau amorphe, et le pic observé à -107,5 ppm est caractéristique du quartz représentant la majeure partie de la brique. Les résultats en RMN-MAS de ^{29}Si de la brique brute obtenus sont en tout cas proches de ceux rapportés dans la littérature pour la métakaolinite pure [68-70].

Le spectre RMN-MAS du ^{29}Si de $\text{BT}_{0,6}$ présente deux pics supplémentaires à -84,7 ppm et -89,5 ppm par rapport à ceux de la brique. Des études précédentes sur la RMN-MAS de ^{29}Si attribuent les deux signaux de RMN observés respectivement aux résonances spécifiques d'atomes de ^{29}Si dans les structures de la zéolite Na-A [22, 67, 69-71] et de la zéolite Na-P [73-77]. Dans ces zéolites, les atomes de Si sont situés dans des environnements $\text{Si}(\text{OAl})_4$. Ces résultats confirment la présence de ces deux types de zéolites (Na-A et Na-P) comme mis en évidence par les techniques de caractérisation précédentes.

Par ailleurs, avant la formation des zéolites, des gels géopolymères se forment à la surface des grains de brique à partir de la dissolution en milieu alcalin de la métakaolinite. En effet, des études précédentes de RMN-MAS de ^{29}Si ont montré clairement que:

- des polymères inorganiques (géopolymères) synthétisés à partir d'aluminosilicate donnent des signaux RMN-MAS allant de -86 à -95 ppm de ^{29}Si [76] ;
- Ces géopolymères d'aluminosilicate donnent des spectres RMN-MAS de ^{29}Si en fonction du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 0,5 et 300 [70] ;
- lorsque la géopolymérisation a été réalisée en mélangeant la métakaolinite avec des solutions d'hydroxyde de sodium à la température ambiante et à 50°C, des résonances RMN-MAS de ^{29}Si des géopolymères sont observées à -95 ppm pour $\text{Si}/\text{Al} = 2,3$ et à -88 ppm pour $\text{Si}/\text{Al} = 1,5$ [78].

En ce qui concerne les géopolymères à faible teneur en silice ou les gels avec $\text{Si}/\text{Al} \approx 1$ mol/mol, de tels composés d'alumino-silicate donnent des signaux RMN-MAS de ^{29}Si à environ -85 ppm [79-80] ou -89 ppm [68]. Dans le présent travail, des déplacements chimiques obtenus sont proches de ces valeurs trouvées dans la littérature pour les échantillons de brique modifiée. Ces résultats suggèrent que le pic

RMN de ^{29}Si observé pour les briques traitées avec NaOH à 0,6 M pourrait être attribué, au moins partiellement à la formation de gels inorganiques géopolymères déposés sur la surface des briques en plus de la zéolite. Il est donc possible de supposer une transformation incomplète des géopolymères en zéolites dans nos échantillons de brique. Toutefois la résonance RMN majeure du ^{29}Si observée à -89,5 ppm (voir figure II-25 (B)) est relativement plus étroite que dans les polymères «amorphes». En conséquence, cette résonance proviendrait principalement d'une phase typique zéolite Na-A.

Le spectre de brique modifiée à 0,8M en RMN-MAS de ^{29}Si révèle un seul pic à -86,3 ppm en plus de celui mal résolu à -89,5 ppm correspondant aux atomes de ^{29}Si présents dans les argiles résiduelles et au pic étroit à -107,5 ppm, attribué aux ^{29}Si dans le quartz (Figure II-25 (C)). La résonance RMN de ^{29}Si observée à -86,3 ppm est tout à fait comparable à celle rapportée dans la littérature pour la zéolite Na-P [71-74]. Ces résultats sont en accord avec les résultats précédents montrant la seule existence de cristaux sphériques caractéristiques de la zéolite Na-P dans la brique traitée à 0,8 mol/L à 90°C.

L'étude RMN a donc confirmé l'identification des 2 zéolites Na-A et Na-P dans la brique 0.6M et de la zéolite unique Na-P dans la brique 0,8M. Un autre résultat intéressant est d'avoir montré que les ions sodium sont hydratés, donc susceptibles de donner des complexes « out- sphère » et n'ont pas tous le même environnement.

II-3.Conclusion

Il est connu que les zéolites sont généralement préparées par action d'une solution d'hydroxyde de sodium avec un mélange aluminat/silicate ou la métakaolinite. Cette réaction se déroule en plusieurs étapes, la première à température ambiante où la métakaolinite se dissout et forme un polymère sous forme d'un gel, puis dans une seconde étape en élevant la température (90°C) une cristallisation de zéolites par l'intermédiaire de germes

Dans ce chapitre une étude systématique de la réaction de la brique avec une solution d'hydroxyde de sodium en se limitant à 1,5M et en modifiant les différents

paramètres actifs, c'est-à-dire la température, la concentration de l'hydroxyde et le temps de réaction. Elle a montré que la quantité de sodium fixé c'est à dire la quantité de zéolite formée augmente avec la température le temps de réaction (6 jours pour 0,6M et 4 jours pour 0,8M) et avec la concentration de l'hydroxyde .

A partir des d'expériences effectuées en variant ces 3 paramètres, et des résultats bibliographiques. Il a été décidé de retenir le protocole de synthèse des zéolites suivant. Le mélange brique/ hydroxyde est agité à froid durant une journée en vue de la formation d'un gel puis chauffé à 90° C pendant 6 jours et les concentrations 0,6M et 0,8 M de NaOH ont été retenues. Pour des concentrations inférieures la réaction est trop partielle, et pour les teneurs 1 et 1,5M, il y a destruction partielle de la brique.

Avec la concentration 0,6M on obtient un mélange de 2 zéolites la zéolite Na-A avec une morphologie sous forme de cubes et la zéolite Na-P sous forme de petites sphères. Avec la concentration 0,8M, seule est obtenue la zéolite Na-P.

Ces 2 espèces ont été caractérisées par l'analyse chimique, la diffraction X et la spectroscopie Raman et la RMN. L'étude par MEB/EDSM a permis de leur attribuer les formules suivantes :

Zéolite Na-A : (Na) $14,3 \pm 0,4$ (Al) $15,8 \pm 1,9$ (Si) $15,6 \pm 1,1$ (O) $64 \cdot n H_2O$

Zéolite Na-P : (Na) $6,2 \pm 0,7$ (Al) $7,8 \pm 0,8$ (Si) $8,2 \pm 0,8$ (O) $_{32} \cdot n H_2O$ dont la formule générale est $(Na_x Al_x Si_{16-x} O_{32} y H_2O$

L'étude RMN a montré en particulier que les ions Na⁺ sont hydratés sous forme de complexes « out sphères » donc facilement échangeables. Il a été montré aussi que dans les cas du traitement par NaOH 0,6M tous les ions Na n'ont pas le même environnement.

La zéolite Na-A est la zéolite la plus utilisée dans le milieu industriel en particulier grâce à ses propriétés d'échange d'ions, aussi les études seront focalisées sur la zéolite obtenue lors de la réaction de la brique avec l'hydroxyde de sodium 0,6M et les études seront donc effectuées sur un mélange de zéolites NaA et NaP.

Références bibliographiques

- 1- Dehou Saint-Charles (2011). Etude des propriétés d'adsorption des oxyhydroxydes de fer déposés sur un support naturel (la brique) : « Application à l'élimination du fer dans les eaux de forages en République Centrafricaine ». Thèse: 15-17, 19, 22-30, 34.
- 2- Allahdin Oscar (2014). Elimination (par adsorption sur la brique cativée) de polluants métalliques dans les eaux de la République centrafricaine et les pays en voie de développement. Aspects texturaux, physico-chimiques (électro)cinétiques et hermodynamiques. Thèse: 4-8, 10, 13, 15, 22-29, 31-33.
- 3- E.B.G. Johnson, Sazmal E. Arshad, Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite, *Applied Clay Science* 97–98 (2014) 215-221.
- 4- Ibraheem O. Ali, Said M. El-Sheikh, Tarek M. Salama, Mostafa F. Bakr and Mohamed H. Fodial. Controllable synthesis of NaP zeolite and its applicable in calcium adsorption. *Sciences China Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg* 2015.
- 5- L. Heller-Kallai and I. Lapidés, Reactions of kaolinite and métakaolinite with NaOH – Comparison of different samples – (Part 1). *Applied Clay Sciences*, 35 (2007) 99-107.
- 6- S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Marcel Dekker, Inc., New York, 2003. Pages 5,1024.
- 7- FAO, Jean-Claude Belloin. L'hygiène dans l'industrie alimentaire : les produits et l'application de l'hygiène. *Etude FAO Production et Santé Animals* 117.
- 8- G. Ooms, R.A. Van Santen, R.A. Jackson, C.R.A. Catlow, The relative stability of zeolite frameworks. *Studies in Surface Sciences and Catalysis* 37 (1988) 317-322.
- 9- Seyed Kamal Masoudiam, Sepehr Sadighi and Ali Abbasi. Synthesis and Characterization of high aluminium Zeolite X from Technical Grade Materials. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 8 (1) 2013, 54-60.
- 10- Raquel de Andrade Bessa, Luéc de Sousa Costa, Cristiane Pinto Oliveira, Felipe Bohn, Ronaldo Ferreira do Nascimento, Jose Marcos Sasaki, Adonay Rodrigues Loiola, Kaolin-based magnetic zeolites A and P as water softeners, *Microporous and Mesoporous Materials* 245 (2017) 64-72.
- 11- Murat, M. Amokmne, A., Bastide, J.P. and L. Montanaro, Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth. *Clay Miner.* 27 (1992) 119-130.
- 12- Gualtieri, A., Norby, P., Artioli, G., Hanson, J., Kinetics of formation of zeolite Na–A [LTA] from natural kaolinites. *Phys. Chem. Miner.* 24, (1997) 191-199.
- 13- Breck, D.W., *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Uses*. Wiley, New York 1974.
- 14- S. Bohra, D. Kundu, M. Kanti Naskar., Synthesis of cashew nut-like zeolite NaP powders using agro-waste material as silica source. *Materials Letters*, 106 (2013) 182-185.
- 15- A. A. Ismail, R. M. Mohamed, I. A. Ibrahim, G. Kini, B. Koppman. Synthesis, Optimisation and Characterization of zeolite A and its ion exchange properties. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 366 (2010) 80-87.
- 16- Takehito Nakano and Yasuo Nozue. Orbital degeneracy and magnetic properties of potassium clusters incorporated into nanoporous crystals of zeolite A. *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering*, 7 (2007) 443-462.

- 17- A. Demortier, N. Gobetz, J.P. Lelieur, C. Duhayon. Infrared evidence for formation of an intermediate compound during the synthesis of zeolite Na-A from metakaolin. *International Journal of Inorganic Materials*. 1 (1999) 129-134.
- 18- A. Madani, A. Aznar, J. Sanz, J.M. Serratosa. Silicon-29 and aluminum-27 NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinite: Influence of thermal preactivation *J. Phys. Chem.* 94 (1993) 760-765.
- 19- Lovat V.C. Rees, S. Chandrasekhar. Formation of zeolite from the system $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ in alkaline medium ($\text{pH} > 10$). *Zeolites* 13 (1993) 524-533.
- 20- N.E. Gordina, V.Y. Prokof'ev, Y.N. Kul'pina, N.V. Petuhova, S.I. Gazahova, O.E. Hmylova, Effect of ultrasound on the synthesis of low-modulus zeolites from a metakaolin. *Ultrasonics Sonochemistry* 33 (2016) 210-219.
- 21- Tahani Aldahri, Jamshid Behin, Hossein Kazemian, and Sohrab Rohani. Synthesis of Na-P from coal fly thermo-sonochemical treatment. *Fuel*, 182 (2016) 494-501.
- 22- B.R. Albert, A.K. Cheethan and C.J. Adams, Investigations on P zeolites: synthesis and structure of the gismondine analogue highly crystalline low-silica CAP. *Microporous and Mesoporous Materials* 21 (1998) 127-132.
- 23- Hansen et al., on the crystal chemistry of NaP zeolites. *Zeolites* 13 (1993) 276-280.
- 24- A. Alberti, G. Vezzalini, *Acta Cryst. B* 35 (1979) 2866.
- 25- Subha Bohra, Debtosh Kundu, Milan Kanti Naskar. One-pot synthesis of NaA and NaP zeolite powders using agro-waste material and other low cost organic-free precursors. *Ceramics International*, 40 (2014) 1229-1234.
- 26- Ch. Baerlocher, W.M. Meier, *Z. Kristallogr.* 135 (1972) 339.
- 27- S. Hansen, U. Håkansson, L. Fälth, *Acta Crystallogr. C*. 246 (1990) 1361-1362.
- 28- Adriana Medina Ramirez, Procoro Gamero Melo, José Manuel Almanza Robles, Maria Esther Sanchez Castro, Sasirot Khamkure, Roberto Garcia de León. Kinetic and thermodynamic study of arsenic (V) Adsorption on P and W Aluminium functionalized Zeolites and Its Regeneration. *Journal of Water Resource and Protection*, 5 (2013) 58-67.
- 29- Gayan Prasad Hettiarachchi, T. Nakano, Y. Masaki, M.N. Muhid, H. Hamdan and Y. Nozue. Insulator-to-Metal Transition in Potassium Loaded Zeolite. *Journal of the Physical Society of Japan* 84(1): 014702 (2015) 1-8.
- 30- Hansen et al 1992. *Micron. Micros Acta* 23 p 173
- 31- A. Medina Ramirez, B. Ruiz Camacho, M. Villicaña Aguilera, I.R. Galindo Esquivel, J.J. Ramírez-Minguela, Effect of different zeolite as Pt supports for methanol oxidation reaction. *Applied surface Science* 456 (2018) 204-214
- 32- Nery, J.G., Mascarenhas, Y.P., Cheetham, A.K. A study of the highly crystalline, low-silica, fully hydrated zeolite P ion exchanged with (Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) cations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 57 (2003) 229-248.
- 33- Jimenez-Castaneda, M.E., Medina, D.I. Use of surfactant-modified zeolites and clays for the removal of heavy metals from water. *Water*; 9, 235 (2017) 1-12. <https://doi.org/10.3390/w9040235>
- 34- Andrejkovicova, S., Sudagar, A., Rocha, J., Patinha, C., Hajjaji, W., Ferreira da Silva, E., Velosa, A., Rocha, F. The effect of natural zeolite on microstructure, mechanical and heavy metals adsorption properties of metakaolin based geopolymers. *Applied Clay Science*, 126 (2016) 141-152.
- 35- Abdel Moamen, O.A., Ibrahim, H.A., Aldelmonem, N., Ismail, I.M. Thermodynamic analysis for the sorptive removal of cesium and strontium ions onto synthesized magnetic nano zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 223 (2016) 187-195.

- 36- K. shams and S.J. Mirmohammadi. Preparation of 5A zeolite monolith granular extrudates using kaolin: Investigation of the effect of binder on sieving/adsorption properties using a mixture of linear and branched paraffin hydrocarbons. *Microporous and Mesoporous Materials* 106 (2007) 268-277.
- 37- Ayele, L., Pérez-Pariente, J., Chebude, Y., Diaz, I. Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015; 215: 29-36.
- 38- Chen, T.-H., Houthoofd, K., Grobet, P.J. Toward the aluminium coordination in dealuminated mordenite and amorphous silica-alumina: A high resolution ^{27}Al MAS and MQ MAS NMR study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005; 86: 31-37.
- 39- Glid, M., Sobrados, I., Ben Rhaïem, H., Sanz, J., Ben Haj Amara, A. Alkaline activation of metakaolinite silica mixtures: Role of dissolved silica concentration on the formation of geopolymers. *Ceramics International*, 2017; 43: 12641-12650.
- 40- Zibouche, F., Kerdjoudj, H., d'Espinose de Lacaillerie, J.-B., Van Damme, H. Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals. *Applied Clay Science*, 2009; 43: 453-458.
- 41- Yao, X., Zhang, Z., Zhu, H., Chen, Y. Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochimica Acta*, 2009; 493: 49-54.
- 42- Thiquynhxuan Le, Qi Wang, Bo Pan, A.V. Ravindra, Shaohua Ju, Jinhui Peng. Process regulation of microwave intensified synthesis of Y-type zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 284 (2019) 476-485.
- 43- Jian Zhang, Ya Wang, Lei Dong, Zhuwen Chen, Yanding Wang, Mei Hong. Organic-free one-step synthesis of macro/microporous LTA zeolite and its encapsulation of metal nanoparticles. *Microporous and Mesoporous Materials* 293 (2020) 109813.
- 44- N. M. Poumaye, O. Allahdin, M. Wartel and A. Boughriet. Insights into Characterization and Adsorptive Behaviour of Zeolitized Brick in Water toward Cadmium (A Very Toxic Heavy Metal to Humans). *IJPPR: International Journal Pharmacy & Pharmaceutical Research*, 13 (2018) 1-29.
- 45- Xu Zhang, Daqing Tong, Wei Jia, Dingxing Tang, Xingyang Li, Renchun Yang. Studies on room-temperature synthesis of zeolite NaA. *Materials Research Bulletin*, 52 (2014) 96-102.
- 46- H. Youssef, D. Ibrahim, S. Komarneni, Microwave-assisted versus conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (2008) 527-534.
- 47- Yifei Wang, Feng Lin, Wenqin Pang. Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2008) 371-375.
- 48- İsmail Solmuş, Bilgin Kaftanoğlu, Cemil Yamalı, Derek Baker. Experimental investigation of a natural zeolite-water adsorption cooling unit *Applied Energy*, 88 (2011) 4206-4213.
- 49- Ivan Krznarić, Tatjanan Antonić, Boris Subotić and Vesna Babić-Ivančić, Results of thermal and hydrothermal treatment of the alumino-silicate gels prepared at different batch concentrations. *Thermochimica Acta*, 317 (1998) 73-84.
- 50- Deborah Reinoso, María Adrover, Marisa Pedernera. Green synthesis of nanocrystalline faujasite zeolite. *Ultrasonics – Sonochemistry* 42 (2018) 303-309.
- 51- J-L. Guth, P. Cullet and R. Wey, A model for the computation of the species concentrations in aqueous silicate and alumino-silicate solutions. *Zeolites* 1985
- 52- *Verified Syntheses of zeolitic materials* de Robson (2001).
- 53- Treacy, M.M.J., Higgins, J.B. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites* (4th Revised Edition), Elsevier, New York, 2001: pp 174-175 and 212-215.

- 54- Yin, Y., Yin, J., Zhang, W., Tian, H., Hu, Z., Ruan, M., Xu, H., Liu, L., Yan, X., Chen, D. FT-IR and microRaman spectroscopic characterization of minerals in high-calcium coal ashes. *Journal of the Energy Institute*, 2017; xxx: 1-8. In press.
- 55- Caner, E., Güney, B. A. Characterization of ceramic ware fragments from Izanli-Turkey by microRaman, XRPD and SEM-EDX spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017; 177: 135-139.
- 56- Fridrichova, J., Bacik, P., Illasova, L., Kozakova, P., Skoda, R., Pulisova, Z., Fiala, A. Raman and optical spectroscopic investigation of gem-quality smoky quartz crystals. *Vibrational Spectroscopy*, 2016; 85: 71-78.
- 57- Twu, J., Dutta, P.K., Kresge, C.T. Raman spectroscopic studies of the synthesis of faujasitic zeolites: Comparison of two silica sources. *Zeolites*, 1991; 11: 672-679.
- 58- Kröl, M., Mozgawa, W., Morawska, J., Pichor, W. Spectroscopic investigation of hydrothermally synthesized zeolites from expanded perlite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014; 196: 216-222.
- 59- Dutta, P.K., Shieh, D.C., Puri, M. Correlation of framework Raman bands of zeolites with structure. *Zeolites*, 1988; 8: 306-309.
- 60- J.J. Liang, B. Sherriff, Lead exchange into zeolite and clay minerals: a ^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na solid-state NMR study, *Geochem. Cosmochim. Acta* 57 (1993) 3885–3894.
- 61- H. Ohtaki, T. Radnai, Structure and dynamics of hydrated ions, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1157–1204.
- 62- X. Xue, J.F. Stebbins, ^{23}Na NMR chemical shifts and local sodium coordination environments in silicates crystals, melts, and glasses, *Phys. Chem. Miner.* 20 (1993) 297–307.
- 63- J.J. Jacobsen, N.C. Nielsen, H. Lindgreen, Sequences of charged sheets in rectorite, *Am. Mineral.* 80 (1995) 247–252.
- 64- Y. Kim, R.J. Kirkpatrick, ^{23}Na and ^{133}Cs NMR study of cation adsorption on mineral surfaces: local environments, dynamics, and effects of mixed cations, *Geochem. Cosmochim. Acta* 61 (24) (1997) 5199–5208.
- 65- S. Greiser, P. Sturm, G.J.G. Gluth, M. Hunger, C. Jäger, Differentiation of the solidstate NMR signals of gel, zeolite phases and water species in geopolymer-zeolite composites, *Ceram. Int.* 43 (2017) 2202–2208.
- 66- M. Glid, I. Sobrados, H. Ben Rhaiem, J. Sanz, A. Ben Haj Amara, Alkaline activation of metakaolinite-silica mixtures: role of dissolved silica concentration on the formation of geopolymers, *Ceram. Int.* 43 (2017) 12641–12650.
- 67- E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution ^{29}Si NMR spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4992–4996.
- 68- R.A. Fletcher, K.J. D. MacKenzie, C.L. Nicholson, S. Shimada, The composition range of aluminosilicate geopolymers, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1471–1477.
- 69- Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity Eng-Poh Ng, Svetlana Mintov *Microporous and Mesoporous Materials* 114 (2008) 1–26.
- 70- S.K. Kulshreshtha, R. Vijayalakshmia, V. Sudarsana, H.G. Salunke, S.C. Bhargava, Iron oxide nanoparticles in NaA zeolite cages, *Solid State Sci.* 21 (2013) 44–50.
- 71- Y. Xiao, Na Sheng, Y. Chu, Y. Wang, Q. Wu, X. Liu, F. Deng, X. Meng, Z. Feng, Mechanism on solvent-free crystallization of NaA zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 237 (2017) 201–209.

- 72- B.R. Albert, A.K. Cheetham, J.A. Stuart, C.J. Adams, Investigations on P zeolites: synthesis, characterisation, and structure of highly crystalline low-silica NaP, *Microporous Mesoporous Mater.* 21 (1998) 133–142.
- 73- J.G. Nery, Y.P. Mascarenhas, A.K. Cheetham, A study of the highly crystalline, low-silica, fully hydrated zeolite P ion exchanged with (Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) cations, *Microporous Mesoporous Mater.* 57 (2003) 229–248.
- 74- H.-L. Zubowa, H. Kosslick, D. Müller, M. Richter, L. Wilde, R. Fricke, Crystallization of phase-pure zeolite NaP from MCM-22-type gel compositions under microwave radiation, *Microporous Mesoporous Mater.* 109 (2008) 542–548.
- 75- M. Meftah, W. Oueslati, N. Chorfi, A. Ben Haj Amara, Effect of the raw material type and the reaction time on the synthesis of halloysite based Zeolite Na-P1, *Result Phys.* 7 (2017) 1475–1484.
- 76- K.J.D. MacKenzie, S. Komphanchai, R. Vagana, Formation of inorganic polymers (geopolymers) from 2:1 layer lattice aluminosilicates, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 177–181.
- 77- F. Zibouche, H. Kerdjoudj, J.-B. d'Espinose de Lacaillerie, H. Van Damme, Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 453–458.
- 78- P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer, ^{29}Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels, *Langmuir* 21 (2005) 3028–3036.
- 79- M.R. Rowles, J.V. Hanna, K.J. Pike, M.E. Smith, B.H. O'Connor, ^{29}Si , ^{27}Al , 1H and ^{23}Na MAS NMR study of the bonding character in aluminosilicate inorganic polymers, *Appl. Magn. Reson.* 32 (2007) 663–689.
- 80- Z.P. Miladinovic, J. Zakrzewska, B.T. Kovacevic, J.M. Miladinovic, In situ ^{27}Al NMR kinetic investigation of zeolite A crystallization, *Microporous Mesoporous Mater.* 195 (2014) 131–142.

Chapitre III

Propriétés physicochimiques des briques activées en suspension dans un milieu aqueux

CHAPITRE III

Propriétés physicochimiques des briques activées en suspension dans un milieu aqueux

Les zéolites sont des matériaux qui possèdent une grande fraction vide, qui coexiste avec la matière formant la structure du solide. Les règles de description structurale établies par la commission des structures de l'Association Internationale des Zéolites (IZA) (<http://www.iza-structure.org/>) sont répertoriées dans un atlas et classées selon :

- la notion d'unité primaire de construction (*Primary Building Unit* ou *PBU*) où l'unité est un tétraèdre TO_4 ($T=Al$ ou Si).

- les tétraèdres sont reliés entre eux par un ou plusieurs sommets pour former un squelette d'où l'utilisation de la notion de construction secondaire (*Secondary Building Unit* ou *SBU*).

Ces structures possèdent donc des propriétés particulièrement adaptées à l'insertion d'espèces dans les différentes cages, selon leur taille. Par exemple, on peut remarquer que la taille des cages (SBU) de la Gismondine (Na-P) est inférieure à celles de la zéolite LTA, (Na-A) ce qui pourrait entraîner une plus grande adsorption pour les ions de taille importante dans la zéolite Na-A (Figure III-1), en particulier pour les ions dont l'énergie libre de déshydratation est élevée comme nous le verrons dans les chapitres IV et V.

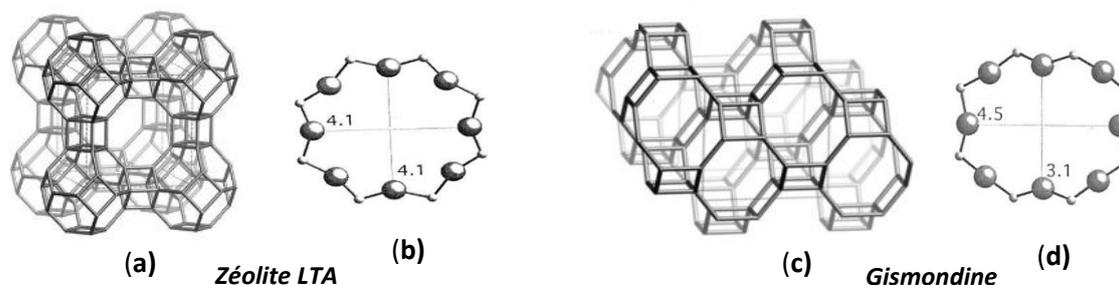


Figure III-1 : Illustration des structures et des tailles de l'ouverture des pores (anneaux à 8 membres) de la zéolite LTA (a) et (b) et de la Gismondine (c) et (d).

Dans ces matériaux à structure tridimensionnelle composés de tétraèdres TO_4 joints entre eux par des oxygènes occupant leurs sommets, des cations métalliques ou des molécules d'eau peuvent se placer dans les canaux ou les cages et ainsi se trouver échangeables. La porosité dépend non seulement du volume libre à l'intérieur du réseau (volume poreux), la morphologie (taille et forme des pores) et la topologie (connections éventuelles de ses pores) mais aussi de la surface du matériau, qui interagit avec tous les atomes et molécules présents dans le solide, ce qui peut entraîner un fort effet de confinement. La surface et les effets de confinement sont les deux principaux critères qui confèrent aux solides poreux leurs propriétés physiques et chimiques particulières. Il convient de noter qu'au cours du processus de transformation de la brique en zéolite, la substitution des ions $(\text{SiO}_4)^{4-}$ par $(\text{AlO}_4)^{5-}$ a entraîné un déficit de « charge positive ». Le déséquilibre de charge positive a été compensé par l'incorporation d'ions Na^+ . La chimie des zéolites dépend donc du rapport entre le nombre de silicium et d'aluminium ainsi que de la nature des cations permettant d'assurer la neutralité de la zéolite.

Nous avons montré dans l'étude RMN des zéolites que le déplacement chimique du sodium obtenu dans les zéolites est suffisamment proche de celui observé pour certains ions sodium en solution [2-3], ce qui indique que des ions Na^+ adsorbés dans les zéolites seraient hydratés sous la forme $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x^+$ et donc susceptibles de générer la formation de complexes de sphère externe avec les sites actifs de charge négative $>\text{S}-\text{O}^-$ (avec $\text{S} = \text{Si}$ et Al) à la surface de la brique et donc très facilement échangeables.

Ce chapitre sera donc consacré aux propriétés surfaciques des briques activées à travers l'étude de la porosité, de l'aire spécifique, de l'influence du pH sur la charge partielle du solide et de la stabilité de la zéolite en fonction du pH de la solution.

III-1. Etude des propriétés physicochimiques de la brique activée à l'interface solide-liquide.

Les phénomènes de sorption aux interfaces solide-liquide sont fonction de paramètres physico-chimiques tels que la porosité, l'aire spécifique, le point de charge nul (PZC : Point of Zero Charge) et le pH. Nous abordons dans les paragraphes suivants la présentation détaillée de ces paramètres essentiels à la compréhension des mécanismes de sorption relatifs à Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ou Cu^{2+} dont les résultats seront présentés au cours des chapitre IV et V.

III-1.1. Porosité de la Brique zéolite synthétisée

Les mesures des volumes poreux et de l'aire spécifique ont été déterminées par Marc Pelletier, responsable du laboratoire de recherche de la Société Lhoist à Nivelles (Belgique) par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET).

Les matériaux poreux sont des matériaux présentant un grand nombre de cavités. L'existence de ces cavités crée une surface interne importante. En fonction de la taille des pores, les matériaux sont classés en différentes catégories. On distingue ainsi les matériaux microporeux qui possèdent des pores de taille inférieure à 20 Å, les matériaux macroporeux dont leurs pores mesurent plus de 500 Å et la catégorie intermédiaire appelée matériaux mésoporeux (taille comprise entre 20 et 500 Å). Nous nous sommes limités à l'étude des mésopores, ne disposant pas d'appareillages permettant d'évaluer les micropores.

En vue de déterminer le volume poreux des mésopores en fonction de la taille des pores, la méthode Barrett, Joyner et Halenda (BJH) a été utilisée avec le di-azote à 77K comme gaz adsorbant. La méthode développée par BJH permet de déterminer la distribution de tailles de pores d'un matériau, à partir de la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption. Lorsque la pression est abaissée d'une pression P1 à une pression P2, deux phénomènes contribuent à la baisse du volume adsorbé : l'évaporation au sein des mésopores dont la pression d'évaporation se situe entre P1 et P2 (le rayon des pores correspondant est déduit à partir de l'équation de Kelvin), et la diminution de l'épaisseur du film adsorbé sur la paroi des mésopores [4].

Les mesures ont été effectuées sur 1 à 1,5 grammes d'échantillon en utilisant les grains sans broyage, dans les conditions où seront effectuées les expériences de sorption en batch et sur colonne. Les courbes de distribution de la taille des pores des échantillons de la brique brute et des briques traitées avec des solutions de 0,1M, 0,4M, 0,6M, 0,7M, 0,8M, 1M et 1,5M de NaOH à 90°C pendant 6 jours sont représentées sur la figure III-2.

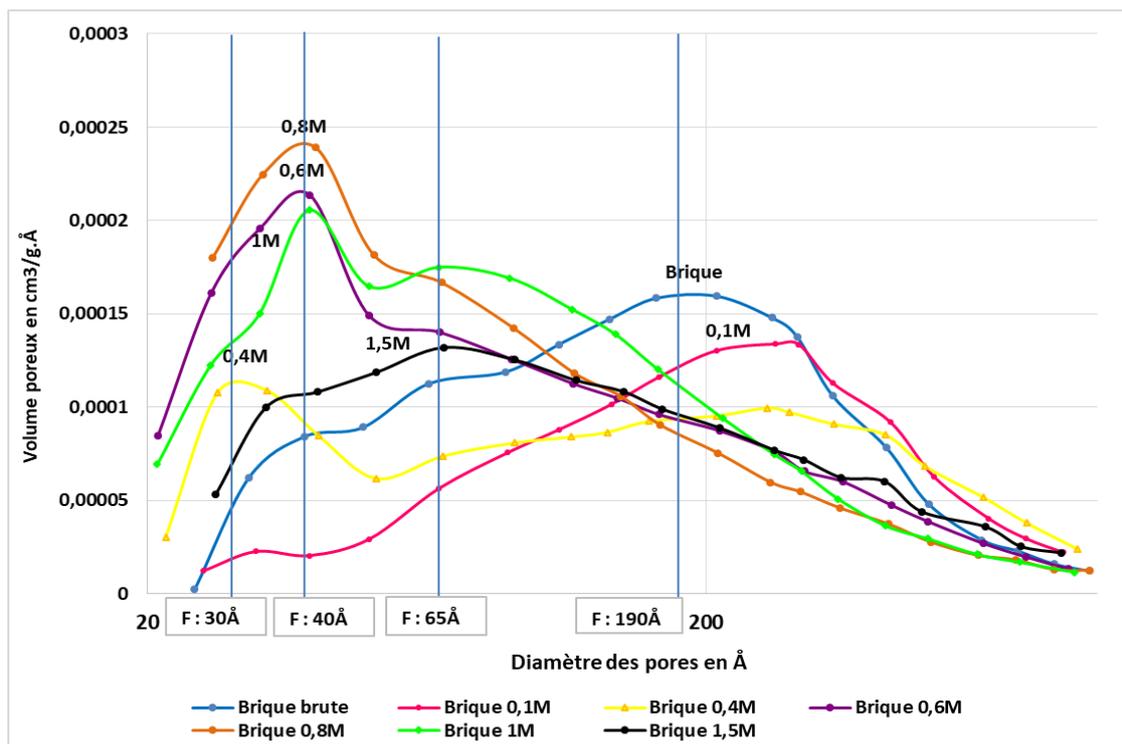


Figure III-2 : Evolution des tailles des pores de la brique brute et des briques traitées à 90°C pendant 6 jours par NaOH à différentes concentrations. (F : famille).

Dans le tableau III-1 sont rassemblés l'aire spécifique, la teneur en sodium, le volume poreux et le diamètre moyen des pores des briques traitées ou non.

Les courbes de distribution de la taille des pores montrent que la surface de la brique brute est caractérisée par trois familles de mésopores centrées respectivement à 40 Å, 65 Å et 190 Å.

- Le traitement de la brique avec une solution d'hydroxyde 0,1M entraîne une diminution des pores de la première famille et ainsi une augmentation du diamètre moyen des pores ;
- A partir du traitement à 0,4M apparaît une nouvelle famille centrée vers 30 Å que l'on retrouve sur toutes les concentrations supérieures. Cette nouvelle famille entraîne une diminution du diamètre moyen des pores (de 0,4 à 0,8M NaOH, voir tableau III-1).
- A partir de NaOH = 0,6M, nous observons trois familles de pores :
 - la famille observée précédemment à 30 Å,

- une nouvelle famille étroite centrée à 40 Å dont les volumes poreux croissent jusque 0,8M puis diminuent pour les concentrations plus élevées (0,8 à 1M).
- la troisième famille correspondant à la famille de la brique brute centrée à 65 Å. Notons que la 4^{ème} famille (190 Å) de la brique brute a disparu.
- Pour la concentration à 1,5M les pores des familles à 30 et à 40 Å diminuent, ce qui entraîne une diminution du volume globale (voir tableau III-1). La famille de la brique brute centrée à 65 Å est toujours observable.

Tableau III-1 : Caractéristiques de taille des mésopores des échantillons de briques

	Aire spécifique (m ² .g ⁻¹)	Quantité Na (mg.g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre moyen des pores (Å)
Brique brute	12,53	0,6	0,056	177
Brique 0,1M	10,36	2,24	0,051	196
Brique 0,4M	14,14	12,52	0,048	137
Brique 0,6M	17,18	19	0,052	112
Brique 0,8M	17,3	24,43	0,058	95
Brique 1,0M	16,3	24,32	0,052	110
Brique 1,5M	13,2	27,43	0,044	132

Le tableau III-1 donne l'aire spécifique et la teneur en sodium des particules en fonction de la teneur en hydroxyde de sodium utilisée pour la formation des zéolites. Les mesures d'aire spécifique ont été effectuées sur les grains de brique de taille comprise entre 0,7 et 1 mm, ce qui explique les valeurs relativement faibles par rapport à celles relevées dans la bibliographie sur des particules fines. Ces résultats montrent, comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre II, que la concentration en sodium dans les zéolites augmente avec la concentration du réactif utilisé. Par contre, l'aire spécifique n'augmente qu'avec les concentrations du réactif NaOH de 0,1M à 0,8M, pour diminuer ensuite pour des concentrations en hydroxyde de sodium plus élevée (1,0 – 1,5M). Si le volume poreux est légèrement supérieur pour la zéolite 0,8M, le diamètre moyen des pores est supérieur pour la zéolite obtenue avec l'hydroxyde 0,6M. L'aire spécifique

diminue avec des concentrations plus élevées en hydroxyde, ce que de nombreux auteurs ont observés. Il faut signaler qu'Allahdin [5] avait montré que l'aire spécifique de grains de brique sur lesquels étaient déposés de l'hydroxyde de fer diminuait en augmentant le pH de précipitation. Cette aire spécifique passait de $58,5 \text{ m}^2/\text{g}$ pour une précipitation de l'hydroxyde de fer à $\text{pH} = 6,3$ à une aire de $8,2 \text{ m}^2/\text{g}$ pour un pH de précipitation de 12,9. Les valeurs d'aire spécifique sont proches de celles trouvées pour la clinoptilolite naturelle par Mojica-Sepulveda et al 2018 qui observent une aire spécifique de même ordre ($11,46 \text{ m}^2/\text{g}$) mais un volume poreux plus élevé ($0,218 \text{ cm}^3/\text{g}$) [6].

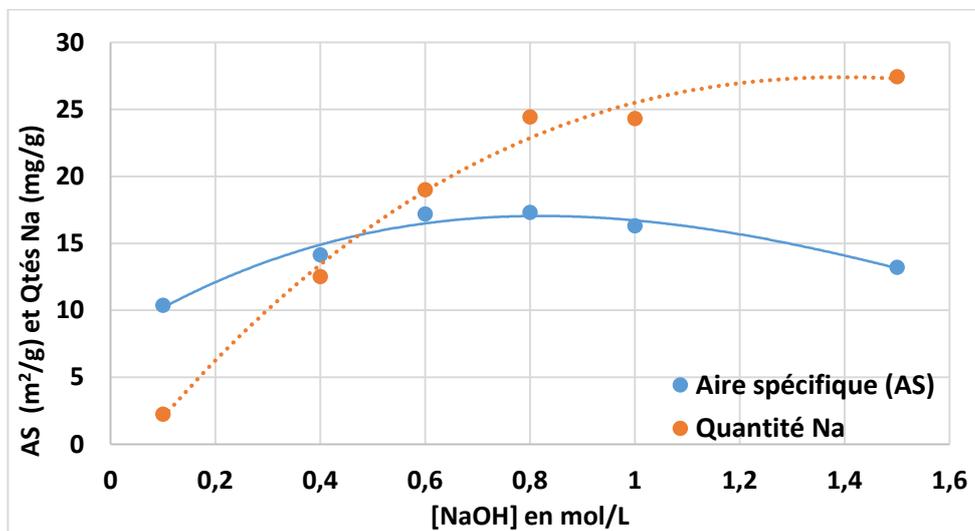


Figure III-3 : Distribution de la taille de pores des échantillons de briques zéolites

L'aire spécifique des échantillons obtenus pour les concentrations d'hydroxydes les plus élevées (1 et 1,5M) diminue en accord avec une disparition partielle des pores de plus petites tailles et une baisse de volumes poreux.

Pour raison de clarté, nous avons limité dans la figure III-4 les variations de volume poreux pour la brique brute et les briques traitées par les solutions de NaOH 0,6M et 0,8M, échantillons qui ont été particulièrement étudiées dans la suite de ce travail.

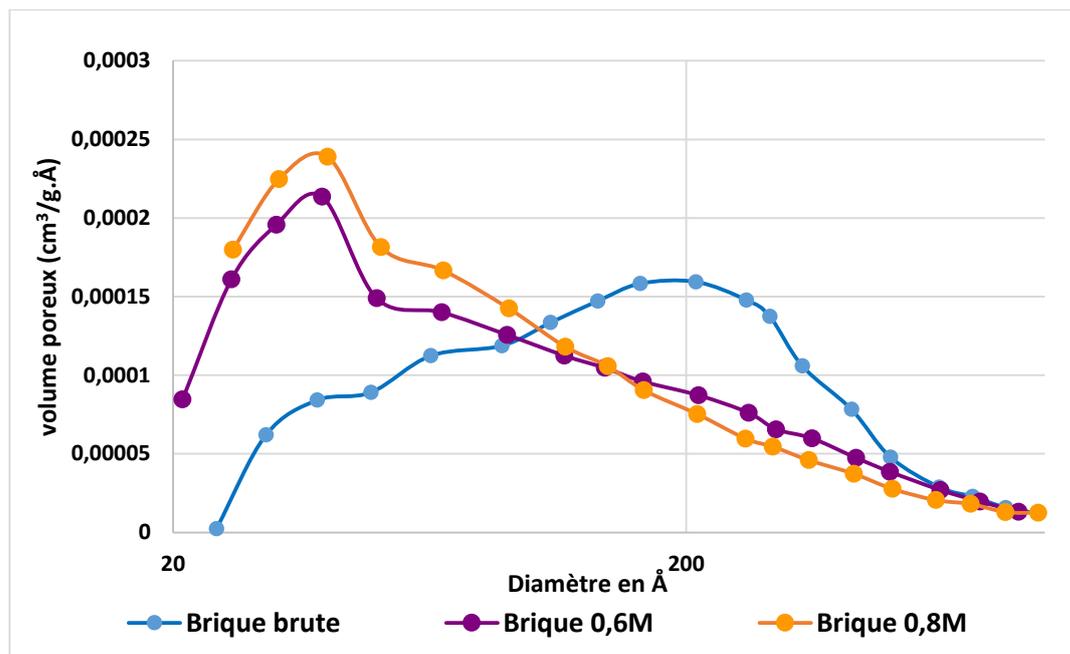


Figure III-4 : Volume poreux pour la brique brute (courbe bleue), les briques traitées par NaOH à 0,6M (courbe violette) et à 0,8M (courbe orange).

Au vu de ce qui précède, il apparaît que les zéolites formées à partir des concentrations en soude 0,6 - 0,8M montrent des propriétés de porosité les plus intéressantes, avec des aires spécifiques les plus élevées et des volumes poreux très proches. Ainsi, si le squelette montrait une limitation de l'adsorption dans le cas des gros ions pour les zéolites Na-P (figure III-1, taille des cavités 4,3 – 3,1Å par rapport à la zéolite A 4,1 - 4,1Å), les volumes poreux des mésopores et les aires spécifiques ne pourraient expliquer une différence de la capacité d'adsorption entre ces 2 zéolites. Néanmoins il faut signaler que les diamètres des ions métalliques hydratés sont inférieurs à 20 Å et qu'il serait nécessaire de déterminer le volume poreux des micropores pour confirmer ce résultat.

Un autre paramètre pouvant joué un rôle sur la capacité d'adsorption est la charge de surface qui devrait aussi être un paramètre important dans les réactions d'échange d'ions. Nous nous sommes donc intéressés à la détermination de la charge de surface qui est une fonction évidente du pH.

III-2. Caractérisation du PZC des briques zéolites par mesure de pH et par Zétamétrie

La substitution des ions $(\text{SiO}_4)^{4-}$ par $(\text{AlO}_4)^{5-}$ lors de la formation de la zéolite entraîne un déficit de « charge positive », le déséquilibre étant compensé par des ions Na^+ . Nous avons vu dans le chapitre précédent grâce à l'utilisation de la RMN-MAS que le sodium était probablement présent sous forme de complexes de sphère externe. Cette étude a montré aussi qu'en augmentant la concentration de l'hydroxyde de 0,6 à 0,8M durant le processus de zéolitisation, le signal observé en RMN pour ^{23}Na augmente en intensité, indiquant donc plus de sodium dans la structure de la brique modifiée à 0,8M. Ces résultats sont en accord avec les analyses de surface de grains (Fig. II-15 du chapitre II) par MEB/EDS et par les analyses chimiques (tableau III-1). On peut donc en déduire que la surface de la brique traitée avec NaOH 0,8M a plus de sites négatifs $>\text{S}-\text{O}^-$ et qu'en suspension dans l'eau, la charge de surface est plus négative. En modifiant le pH de la solution en contact, il existe une valeur de pH où la charge est nulle, cette valeur est appelée pH_{PZC} avec PZC = Potential at Zero Charge (potentiel à charge nulle).

III-2.1. Mesure du pH au point PZC

Lorsqu'une particule et un liquide sont en mouvement l'un par rapport à l'autre, seule une fraction de la couche liquide contenant les contre ions est entraînée avec la particule. La limite entre les parties mobiles et immobiles est appelée **plan de cisaillement** (PC). Le plan de cisaillement découpe l'interface en deux zones. Dans chacune d'elles, l'électroneutralité n'est pas respectée (mais elle l'est sur l'ensemble de l'interface) du fait de l'accumulation de contre-ions pour compenser la charge à la surface du solide. Cette situation donne naissance, lors du déplacement des particules, à une différence de potentiel entre le plan de cisaillement et la solution, appelée **potentiel zêta** (ζ). Le potentiel Zêta permet de caractériser la charge électrique au voisinage de la surface de la particule en fonction de son environnement, et ainsi de rendre compte des interactions entre les particules et les espèces chargées présentes en solution. La charge électrique d'une particule dépend du pH, de la force ionique, de la composition de l'électrolyte et de la constance diélectrique de la solution. Lorsque la

charge des particules est nulle, les interactions électrostatiques sont nulles et la charge ne dépend plus de la force ionique. Le point isoélectrique (IEP) ou point de charge nulle ou PZC (Point of Zero Charge), est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique nul appelé pH_{PZC} . Si le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC} , la surface est négative. Elle devient positive pour des valeurs inférieures au pH_{PZC} .

Une des méthodes expérimentales permettant de déterminer le PZC des particules est la mesure du potentiel zêta à différents pH et d'en déduire le pH où le potentiel zêta est nul.

Nous avons vu que pour la valeur de pH au point PZC, l'influence de la force ionique de la solution est nulle. La valeur de pH où PZC est nulle est appelée dans ce cas PZSE (*point of zero salt effect*). A partir de cette propriété, deux méthodes ont été développées : (i) la première méthode en localisant le point d'intersection commun à des courbes de titration de suspensions dans l'eau ayant différentes forces ioniques ; (ii) la seconde en ajustant le pH de différentes suspensions à des valeurs encadrant la valeur de PZSE attendue, puis en mesurant le pH à l'équilibre de ces solutions à deux forces ioniques. La valeur de pH qui ne montre pas de changement aux deux forces ioniques est désignée comme le PZSE. Sposito (1984) [7] a montré que si l'électrolyte utilisé pour modifier la force ionique est constitué par un sel dont le cation et l'anion sont monovalents et ne forment que des complexes de sphère externe avec la surface des suspensions, on peut confondre PZC et PZSE. Dans la suite de ce travail, nous n'utiliserons que le terme PZC.

Dans le cas du présent travail, nous avons utilisé deux méthodes : (i) l'une consistant à mesurer le pH à différentes forces ioniques ; et (ii) l'autre en réalisant des analyses Zétamétriques sur le matériel 'brique' en solutions aqueuses.

1)- Détermination de PZC par mesure de pH à différentes forces ioniques

Les valeurs de pH de suspensions de grains de brique (0,7 – 1mm) à différentes forces ioniques en ajustant la force ionique avec le nitrate de sodium ont été mesurées. Ce sel a été choisi parce que le nitrate est peu complexant et le sodium ne donne,

comme nous l'avons vu précédemment, que des complexes de sphère externe. Le PZC de la suspension est le pH des suspensions indépendant de la force ionique.

Pour la valeur de pH au point PZC, la charge électrique ne dépend pas de la force ionique et se basant sur cette propriété, s'est développée une méthode [8]. Pour ajuster le pH de la suspension à une valeur donnée, nous avons utilisé HCl comme acide et NaOH comme la base. Pour fixer la force ionique de la solution en contact avec la brique, nous avons utilisé le nitrate de sodium comme électrolyte indifférent. Notons que les ions chlorures et nitrates sont monovalents et peu complexants avec les ions présents.

Différents échantillons comportant 0,5g de brique traitée à 0,6 mol/L et à 0,8 mol/L de solution de NaOH à 90°C pendant 6 jours sont placés dans des béchers de 80mL contenant 19,5 ml d'eau milli-Q. Le pH des suspensions est ajusté avec des solutions de HCl (10^{-2} M) ou de NaOH (10^{-2} M) à des valeurs encadrant le pH_{PZC} attendu [8]. Puis 0,5mL d'une solution d'électrolyte NaNO_3 à 0,1M est ajouté à ces suspensions comme électrolyte. La force ionique est alors de 0,0025 M. Tous ces mélanges sont placés sous agitation à une vitesse constante de 120 tours par minute par utilisation d'un agitateur mécanique orbital (Modèle: IKA Labortechnik KS 250) pendant 12 heures pour être sûr d'atteindre un état d'équilibre. Le pH mesuré alors à l'équilibre est appelé $\text{pH}_{0,0025\text{M}}$. Dans une seconde étape, on ajoute 0,5 mL d'une solution de NaNO_3 2M aux mélanges précédents pour obtenir une valeur de force ionique égale à 0,052M. Les suspensions sont agitées environ 4 heures jusqu'à l'obtention d'un pH constant. Le pH est alors désigné $\text{pH}_{0,052\text{M}}$. Pour chaque mélange, la valeur $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{0,052\text{M}} - \text{pH}_{0,0025\text{M}}$ est calculée et représentée en fonction de la valeur $\text{pH}_{0,0025\text{M}}$ sur la figure III-5.

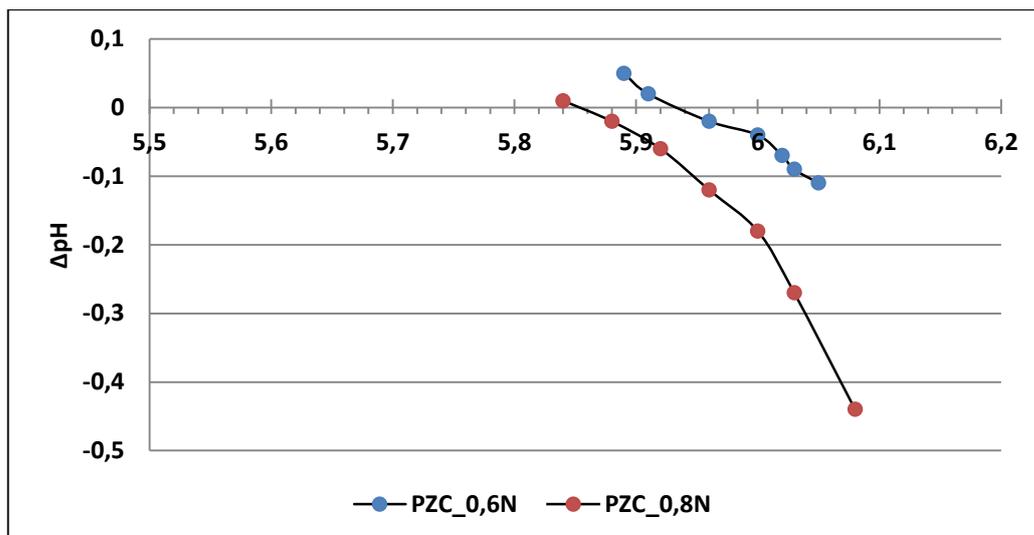


Figure III-5 : PZC des briques zéolites par mesure du pH à deux forces ioniques (NaNO_3 : 0,0025M et 0,052M)

La valeur où $\Delta\text{pH}=0$ est appelée le point de charge zéro ou PZC. Les valeurs de PZC, obtenues par mesure de la variation de la force ionique, des échantillons de brique zéolites traitées à 0,6 mol/L et 0,8 mol/L sont respectivement de 5,93 et 5,83. Ces valeurs indiquent le pH pour lequel le potentiel de surface des deux solides dans l'eau est nul. Pour un pH supérieur à ces valeurs, la charge de surface est négative et inversement pour un pH inférieur elle est positive.

2)- Détermination de PZC par Zétamétrie

Le potentiel zêta des échantillons de la brique a été déterminé par la mesure de mobilité électrophorétique effectuée à 298°K en utilisant un appareil de chez Malvern Instruments (modèle Zetameter Zetasizer Nano ZS90), équipé d'un laser He-Ne à 633 nm (4mW maxi) (principe de la technique Zétamétrie, voir annexe N°1 du chapitre III).

L'appareil utilisé détermine automatiquement la mobilité électrophorétique des particules et convertit cette dernière en potentiel zêta (ξ) au moyen de la formule de *Smoluchowski*.

Pour éviter la contamination, la cellule d'électrophorèse a été soigneusement lavée avec de l'eau Milli-Q à plusieurs reprises avant l'analyse. Nous avons déterminé le potentiel zêta de la brique traitée par la soude à 0,6 et 0,8 M sur des particules inférieures à 63 μm de diamètre, contrairement à la méthode précédente où avaient été

utilisés directement les grains de brique. La technique n'est utilisable que pour des particules fines.

Les suspensions ont été préparées dans des tubes en mélangeant 500 mg des différents échantillons avec 100ml d'eau milli-Q. Les pH des mélanges ont été ajustés entre 4,0 et 8,0 par l'addition d'une solution diluée de NaOH (10^{-2} M) ou HCl (10^{-2} M) et mis en équilibre durant 12 heures. Il n'a pas été possible d'effectuer de répliquats n'ayant pu disposer de l'appareillage et d'autant plus les deux techniques conduisaient à des résultats similaires. Les variations des valeurs du potentiel Zéta mesurées sont représentées dans la figure III-6 en fonction des valeurs de pH.

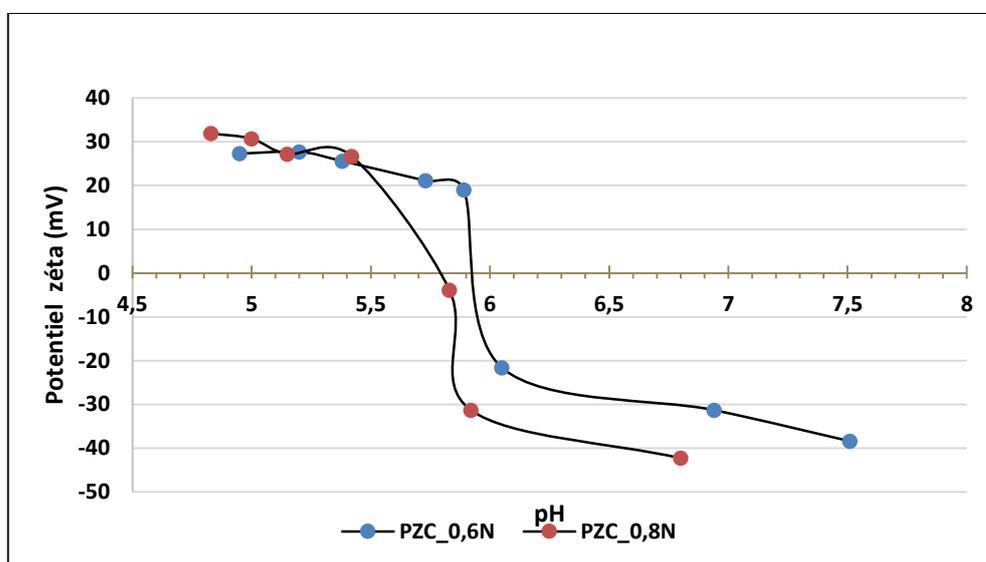


Figure III-6 : Détermination de PZC des briques zéolites par zétamétrie

Les courbes montrent clairement des potentiels de surface positifs et négatifs s'annulant pour $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PZC}}$. On constate que les valeurs de pH_{PZC} obtenues par les deux méthodes (tableau III-2) sont très proches.

Tableau III-2 : PZC des briques zéolites obtenues par mesure de variation de la force ionique et par Zétamétrie.

Echantillons	Brique zéolite 0,6M	Brique zéolite 0,8M
mesure ΔpH	5,93	5,85
Zétamétrie	5,92	5,80
pH_{PZC}	$5,92 \pm 0,01$	$5,82 \pm 0,03$

On remarque qu'en augmentant la concentration du réactif NaOH lors du traitement de la brique, le pH_{PZC} est légèrement plus faible. Ce résultat peut s'expliquer par une quantité plus élevée de Na^+ en équilibre avec plus de sites $>S-O^-$, ce qui nécessite de mettre en équilibre une solution plus acide pour neutraliser la charge de surface.

En résumé, on peut affirmer qu'aux valeurs de pH supérieures à celles obtenues au point PZC, la surface sera négativement chargée et donc complexera préférentiellement les cations ; à l'inverse, aux valeurs de pH inférieures au pH_{PZC} , la surface sera chargée positivement et ainsi fixera principalement les anions.

En comparant nos résultats avec ceux obtenus par Allahdin [5] avec de la brique traitée par HCl 6M à 90°C et dépôt de ferrihydrite, les valeurs de pH_{PZC} suivant les différents traitements de la brique sont regroupées ci-dessous.

Brique brute	$pH_{PZC} = 4,2 \pm 0,2$
Brique traitée par HCl 6M (3 heures à 90°C)	$pH_{PZC} = 2,2 \pm 0,2$
Brique activée par HCl suivi d'un dépôt de ferrihydrite	$pH_{PZC} = 3,2 \pm 0,2$
Brique activée par NaOH 0,6M à 90° 6jours	$pH_{PZC} = 5,92 \pm 0,01$
Brique activée par NaOH 0,8M à 90° 6jours	$pH_{PZC} = 5,82 \pm 0,03$

En fonction de l'espèce à adsorber, il est donc possible de choisir le meilleur adsorbant. Ainsi les métaux à caractère acide (ex Hg^{2+} , Fe^{3+} ...) devraient être mieux éliminés par les briques avec dépôt de ferrihydrite.

III-2.2. Comportement physicochimique des zéolites en fonction du pH

Avant d'évaluer la capacité de la brique avec dépôt de zéolite vis-à-vis des ions métalliques qui possèdent un caractère acide en milieu aqueux, il était important d'étudier le comportement des zéolites en milieu acide, afin d'étudier la possibilité de régénération par une solution acide. H. L. Jamieson [9] signale que les concentrations d'acides supérieures à 0.01M catalysent la déalumination de la zéolite Na-A en l'absence d'anion complexant. Avec l'acide phosphorique (complexe phosphate d'aluminium) cette stabilité diminue et la zéolite est déjà partiellement détruite à $pH=4$. En effet, Guido Busca (2017) [10] signale que la zéolite LTA ($Si/Al = 1$) a une grande

quantité de sites basiques dont l'accès est cependant très fortement entravé. De même, Lehto et al (1995) [11] signalent que les réactions d'échange entre Na^+ et H^+ ont des cinétiques lentes et que la titration n'est pas la meilleure méthode pour étudier cet échange. Ces auteurs conseillent de réaliser des titrations dans plusieurs récipients dans lesquels on ajoute des quantités croissantes d'acide et d'attendre que l'équilibre soit atteint avant de réaliser les mesures de pH et de sodium libéré.

Afin de vérifier ces constatations, il était important de vérifier la rapidité des échanges Na^+/H^+ en réalisant une étude cinétique de l'échange. Pour ce faire, un titrateur automatique de marque Métrohm (modèle Titrand 888_1), piloté par le logiciel « Tiamo » version 2.3 a été utilisé. Les mesures de pH ont été faites toutes les 2 secondes à l'aide d'une électrode de verre combinée (Ag/AgCl/KCl 3M, Metrohm 5.888.0023) et les valeurs de la conductivité ont été aussi mesurées grâce à une sonde métrohm 856-1. Cinq cent milligrammes de grains de brique ont été ajoutés à 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 10^{-2}M et le pH et la conductivité ont été mesurés en continu. La variation du pH en fonction du temps est donnée sur la figure III-7(A). La quantité de protons fixés en fonction du temps a été calculée et sa variation avec le temps est représentée sur la figure III-7(B). Sur cette figure, les valeurs de la conductance mesurée en fonction du temps dans les solutions réactionnelles ont également été ajoutées.

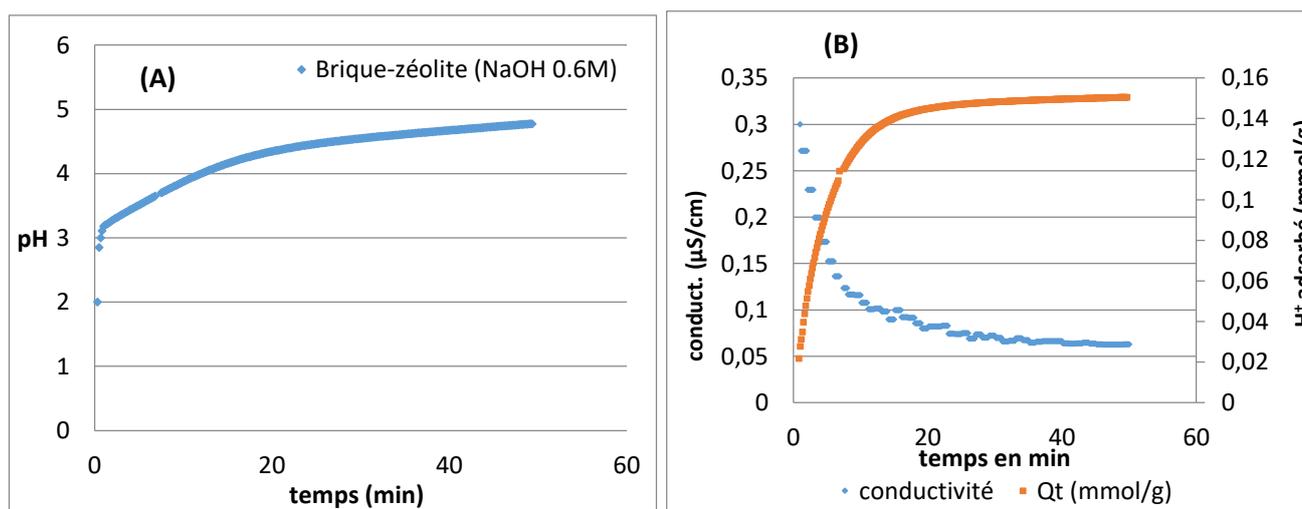


Figure III-7 : (A) Evolution temporelle du pH dans 100 mL d'une solution de HCl 10^{-2}M après ajout de 0.5g de brique activée par 0,6M de NaOH ; (B) Evolution temporelle de la conductance et de la quantité de H^+ fixé sur les grains de brique-zéolite.

On peut constater sur cette figure que : (i) la vitesse d'échange ionique (Na^+ , H^+) n'est pas instantanée contrairement à ce que l'on observe lorsque la réaction d'échange se fait entre des ions dissous en phase liquide ; (ii) il est nécessaire d'attendre au moins 20 minutes pour que l'état d'équilibre soit quasi atteint et que même après 50 minutes il semble qu'il ne soit pas totalement terminé. Cette réaction à cinétique lente pourrait être limitée par une diffusion intra-particulaire qui suit l'adsorption sur la couche externe comme nous le verrons dans le chapitre suivant. En accord avec Lehto et al (1995) [11], Il est donc difficile de réaliser une courbe de titration ou alors il serait nécessaire d'attendre environ 1 heure entre chaque ajout.

Pour avoir plus d'informations sur la réaction d'échange entre les ions sodium et les protons et leur insertion dans les sites actifs de la brique, les équations cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre [12] ont été appliquées. D'un point de vue terminologique, dans le cas de réactions solide-liquide, l'ordre obtenu est qualifié de « pseudo »

L'équation cinétique de pseudo-premier ordre est représentée selon:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{III-1})$$

où k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre, Q_t (mmol/g) et Q_e (mmol/g) correspondent aux quantités de métal adsorbée à l'instant t (min), et à l'état d'équilibre respectivement.

En tenant compte des différents prélèvements sur le volume initial de soluté, la quantité du métal adsorbé à l'instant t , Q_t (en mmol/g) est déterminée en utilisant l'équation III-2.

$$Q_t = Q_{t-1} + \frac{(C_t - C_{t-1}) \times V_t}{m} \quad (\text{III-2})$$

où Q_{t-1} représente la quantité en (mmol/g) de métal adsorbée sur les grains de brique à l'instant $t-1$ par rapport à un prélèvement à l'instant t ; C_t est la concentration du métal dans la solution à l'instant t (mmol/L) ; V_t est le volume de solution après le prélèvement effectué à l'instant $t-1$ et m est la masse de brique (en g).

Après avoir intégré et réorganisé l'équation (III-1), on peut déduire l'équation III-3:

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{III-3})$$

La forme linéaire de Lagergren [13-14] peut être exprimée selon l'équation III-4:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (\text{III-4})$$

Le respect de cette relation permet de postuler que la réaction est du premier pseudo ordre.

De nombreuses réactions d'adsorption ou d'échange d'ions avec les zéolites sont du pseudo second ordre. Les échanges se faisant avec des ions monovalents il fallait vérifier aussi cette possibilité. Dans ce modèle cinétique, la vitesse cinétique de pseudo-second ordre dépend à la fois du nombre de sites réactifs à la surface du matériau et de la concentration cationique dans l'eau.

L'équation cinétique de pseudo-second ordre est exprimée par [14-15]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{III-5})$$

où k_2 en (g.mmol⁻¹.min⁻¹) est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre. Après intégration et réorganisation de l'équation, on obtient :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + Q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (\text{III-6})$$

La forme linéarisée de l'équation (16) est donnée par :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{III-7})$$

où k_2 en (g.mmo⁻¹.min⁻¹) est la constante de vitesse du pseudo-second ordre.

L'étude de la cinétique d'adsorption sur les grains de brique modifiés permet la détermination de l'ordre de la vitesse de réaction d'adsorption du soluté sur le matériau « brique modifiée » (figure III-8).

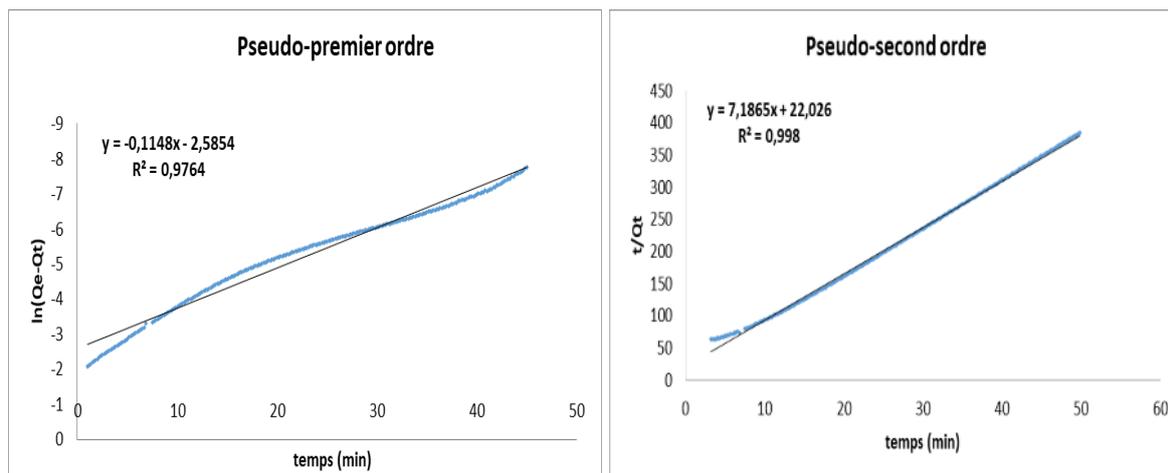


Figure III-8 : Modèles cinétiques de Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre appliqués à l'adsorption de protons H^+ sur la brique modifiée avec une solution de NaOH 0,6 M.

Cette cinétique peut être considérée comme lente et est en accord avec les conclusions de Lehto (1995) [11] et Busca (2017) [10]. Nous verrons dans le chapitre IV que les valeurs de constantes de vitesse sont voisines de celles des échanges de métaux. La représentation des expressions caractéristiques de la cinétique de pseudo-second ordre, a un meilleur coefficient de régression et la quantité fixée de protons est en accord avec la valeur expérimentale. De nombreux auteurs observent aussi des cinétiques de pseudo-second ordre pour des échanges d'ions monovalents (exemple échange Na^+ / NH_4^+) [16].

Nous pouvons remarquer que seule une partie des sites Na^+ (0,16 mmoles/g) a été échangée avec les protons, même avec une concentration de HCl plus importante, ce qui laisse supposer que la réaction avec H^+ est une adsorption et non pas un échange d'ion (voir paragraphe du chapitre I-5). Il est connu que la zéolite Na-A, a un réseau cubique, avec une grande cage dont l'entrée se fait par un anneau avec 8 entrées de diamètre 4 Å. L'entrée entre la grande cage et les cages sodalite est constituée de 6 anneaux de 2,5 Å. Il y a 12 Na^+ par unité de cellule, tous dans une cage. 8 sont localisés près du centre des 6 anneaux séparant les grandes et les petites cages. Les 4 autres Na^+ ne sont pas localisés et sont dissous dans les eaux contenues dans les grandes cages. On peut faire l'hypothèse que seuls ces ions Na^+ participent à l'échange avec les protons, soit $1/3$ de l'ensemble des ions Na^+ totaux soit $0,49/3 = 0,16$, valeur proche de Q_e trouvé.

Cependant, la brique traitée avec la solution d'hydroxyde 0,6M est un mélange de zéolite Na-A et Na-P. Afin de confirmer que la réaction des protons avec la zéolite Na-P est également partielle, nous avons réalisé la même étude cinétique avec le matériau produit par la réaction avec NaOH 0,8M (voir tableau III-3).

Tableau III-3 : Paramètres cinétiques du Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre calculés lors de l'adsorption de protons H^+ sur la brique modifiée.

Adsorbants	T (°C)	Qe exp (mmol/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
			Qe (mmol/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	Qe (mmol/g)	k ₂ (mmol/g.min)	R ²
Brique-zéolite NaOH 0,6M	25	0,129	0,075	0,115	0,9764	0,139	2,345	0,9980
Brique-zéolite NaOH 0,8M		0,268	0,022	0,026	0,9828	0,272	1,655	0,9998

Dans ce cas, l'échange est aussi contrôlé par une cinétique de pseudo-second ordre et 36 % des ions sont remplacés par des protons. Cela montre que pour les zéolites Na-P et Na-A, seuls les ions sodium « extra réseau » seraient mobiles. Cela signifie aussi que lors du traitement de l'eau sur ce type d'adsorbant, l'ensemble des sites actifs ne seront probablement pas échangeables et que le passage de la solution à traiter nécessitera d'optimiser le temps de contact pour une décontamination métallique efficace.

Sherry (1993) [17] signale que pour la plupart des zéolites, l'échange Na^+/H^+ n'est pas total. Ainsi avec les zéolites de type $Si/Al > 1$ (plus stables en milieu acide), l'échange serait de 72% pour les zéolites Na-Y et 67% dans la zéolite NaZSM-4. Dans le cas de la zéolite Na-Y, les ions sodium restants seraient dans les cages sodalite et le prisme hexagonal [18].

Pour tenir compte de cette cinétique lente, nous avons donc suivi les conseils de Lehto (1995) [11] qui propose de suivre la titration en la réalisant dans différents flacons contenant la même quantité d'adsorbant et d'ajouter dans les différents récipients des quantités croissantes d'acide. 14 expériences ont été réalisées en plaçant 0,5g de grains de brique traitée (0,7 – 1mm) avec 0,6M d'hydroxyde de sodium dans 50 cm³ d'eau auxquels sont ajoutées des quantités croissantes d'acide chlorhydrique puis agitées lentement durant 24 heures

L'électrode de verre étant standardisée avec des tampons pH 4 et 7, nous avons corrigé les valeurs de pH inférieures à 4 à partir de la concentration de la solution de HCl sans ajout de brique et du calcul du coefficient d'activité déterminé par l'équation III-8 de Debye – Hückel et d'atteindre ainsi les valeurs de pH initiales corrigées

$$-\log f_n = \frac{0,5 z_n^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{(III-8)}$$

Où f_n est le coefficient d'activité, I est la force ionique et z_n est la charge de l'ion n .

A partir des différences entre le pH initial et le pH initial corrigé, nous avons pu déterminer les valeurs corrigées du pH finales. Nous avons rassemblé dans le tableau III-4, les valeurs de pH initial et final mesurées et corrigées, les concentrations en Na, Si et Al libérées et la quantité de H^+ consommée (déduite de $10^{-pH_{initial}} - 10^{-pH_{final}}$) par mmol/g en fonction de la concentration de HCl ajoutée.

Tableau III-4 : Données expérimentales de briques-zéolites en milieu acide. (*) pH corrigé en tenant compte des concentrations d'acide préparées et des calculs à partir de la formule de Debye Hückel

[HCl]	pH_init.	pH_final	pH init. Corr. (*)	pH final corr. (*)	Na	Al	Si	H+ consommé
mol/L					mmol/g	mmol/g	mmol/g	mmol/g
0		9,4						
0,0005	3,03	4,83	3,31	5,03	0,045	0,002	0,005	0,048
0,0007	3	4,35	3,17	4,54	0,061	0,002	0,007	0,065
0,001	2,86	3,7	3,02	3,87	0,075	0,003	0,009	0,083
0,005	2,23	2,51	2,33	2,64	0,173	0,017	0,032	0,232
0,007	2,09	2,32	2,19	2,44	0,232	0,032	0,057	0,280
0,01	1,95	2,15	2,05	2,27	0,263	0,048	0,072	0,360
0,02	1,67	1,86	1,76	1,97	0,324	0,129	0,145	0,657
0,03	1,5	1,67	1,6	1,78	0,364	0,252	0,249	0,848
0,05	1,29	1,4	1,39	1,5	0,369	0,283	0,270	0,856
0,07	1,17	1,27	1,26	1,36	0,358	0,302	0,290	1,159
0,1	1,03	1,09	1,12	1,36	0,407	0,432	0,416	3,229
0,2	0,77	0,8	0,85	1,18	0,415	0,454	0,451	7,342
0,3	0,61	0,63	0,7	0,88	0,482	0,468	0,490	6,644

Pour identifier les réactions intervenant entre la zéolite et le HCl, nous avons représenté dans la figure III-9 l'évolution des histogrammes des éléments Na, Si et Al libérées en solution à différents pH .d'une part et d'autre part les relations après du tracé des courbes $Si = f(Na)$, $Al = f(Na)$ et $Si = f(Al)$.

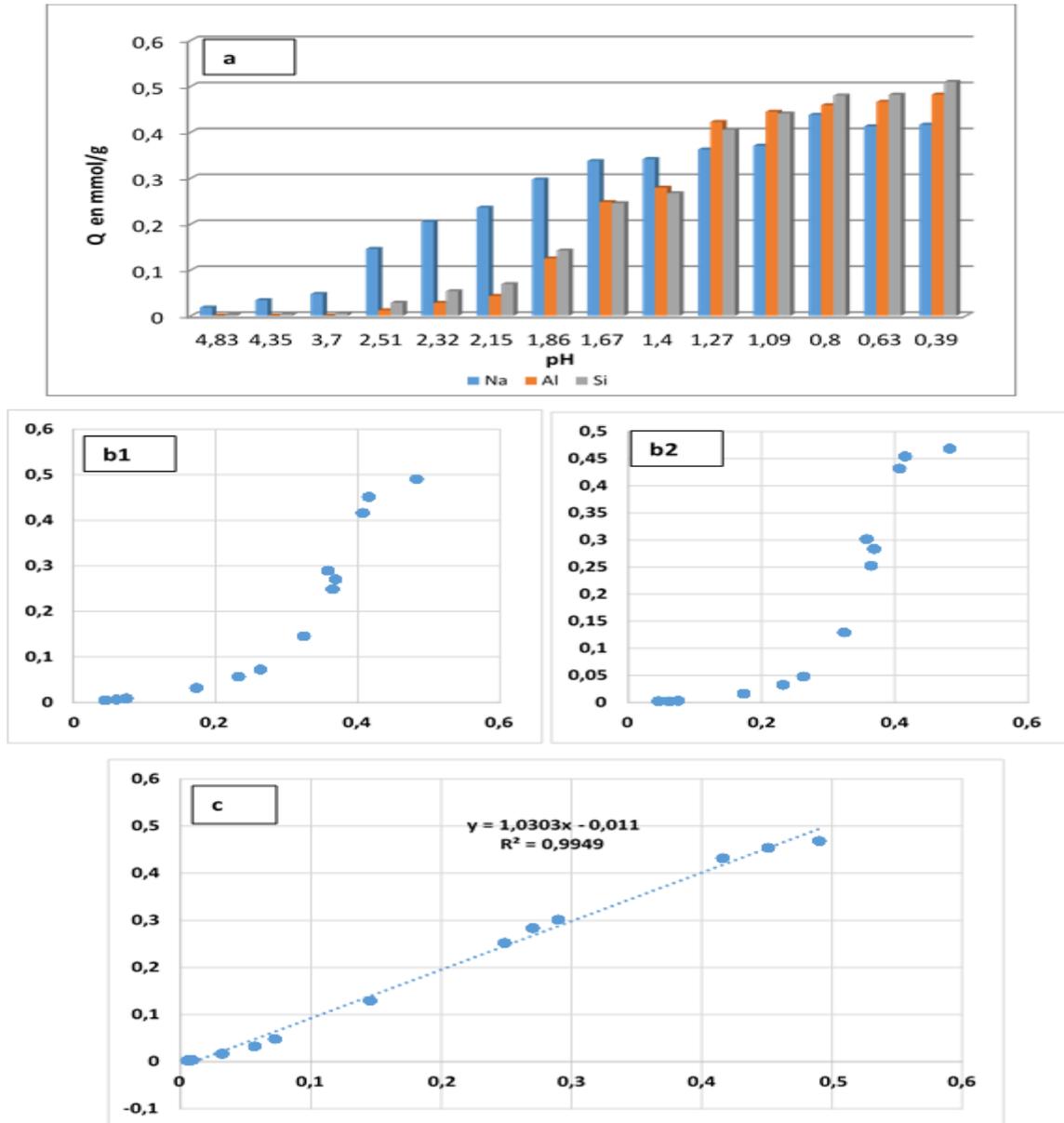


Figure III-9 : Evolution des éléments chimiques (Al, Si et Na en mmol/g) des zéolites en milieu acide représentée par des histogrammes (a) et des courbes (b1 : $Si = f(Na)$; b2 : $Al = f(Na)$ et c : $Si = f(Al)$).

A partir des histogrammes et des courbes $Si=f(Na)$; $Al=f(Na)$ et $Si = f(Al)$ représentés sur la figure III-9 a, b1, b2 et c respectivement, on peut déduire :

- l'égalité entre les concentrations Al et Si dissoutes (pente 1,0303) ;
- la présence de sodium pour toutes les valeurs de pH ;
- les 3 éléments Na, Si, Al ont des concentrations voisines pour de $pH < 1,27$;
- la présence de silicium et d'aluminium observée qu'à partir de $pH < 2,5$.

Ainsi, on peut en déduire que pour des pH > 2,5 seul intervient l'échange d'une partie du sodium avec les protons. Par ailleurs, pour des pH < 2,5 il y a destruction de la zéolite et libération d'aluminium (Al³⁺), de silicium (H₂SiO₃) et du Na⁺ restant. D'un point de vue opérationnel, cela signifie aussi que le lavage de l'adsorbant ne pourra se faire en condition très acide.

❖ **Réaction d'échange du sodium**

La réaction d'échange d'ions (III-9) pour pH>2,5 peut s'écrire :



La figure III-10 représente la variation de H⁺ consommé (10^{-pH initial} – 10^{-pH final}) par la zéolite en fonction de Na⁺ libéré en millimoles par grammes de solide.

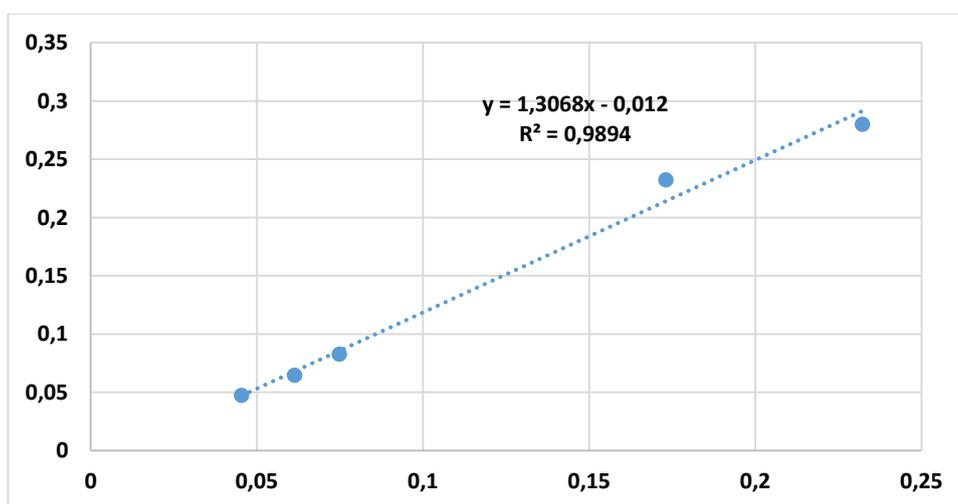


Figure III-10 : Variation de H⁺ consommé en fonction de Na⁺ libéré en solution par la zéolite (H⁺ = f(Na⁺) en mmol/g)

La pente est légèrement supérieure à la valeur théorique 1, ce qui peut s'expliquer soit que la réaction III-9 est une réaction d'adsorption avec une libération partielle de Na⁺ soit par la présence d'une autre réaction parasite consommant plus de protons en accord avec la présence de silicium et aluminium dans les derniers points.

Le coefficient de sélectivité ou coefficient de Kielland (k_c) de la réaction III-9 peut s'écrire suivant l'équation III-10 :

$$k_c = \frac{\hat{E}_{H^+} \times (Na^+) \cdot \gamma_{Na^+}}{\hat{E}_{Na^+} \times a_{H^+}} \quad \hat{E}_H = \frac{[H^+]}{[H^+] + [Na^+]} \quad \hat{E}_{Na^+} = \frac{[Na^+]}{[Na^+] + [H^+]} \quad (\text{III-10})$$

(Na^+) est la concentration en solution et a_{H^+} l'activité en solution, tous les deux en moles par Litre ; $[\text{H}^+]$ et $[\text{Na}^+]$ sont des concentrations dans la zéolite en moles par gramme, \hat{E}_{H^+} et \hat{E}_{Na^+} les fractions molaires appelées aussi fractions équivalentes ; γ_{Na^+} est le coefficient d'activité de Na^+ ; a_{H^+} est l'activité de H^+ puisque cette valeur a été déterminée à partir du pH. Le coefficient d'activité de Na^+ a été calculé à partir de l'équation Debye – Hückel. Dans le calcul de k_c il est supposé que les coefficients d'activités de Na^+ et H^+ dans la zéolite sont égaux. Le tracé d'isotherme (fractions équivalentes de H^+ en solution en fonction de fractions équivalentes de H^+ en solution dans la zéolite) montre (figure III-11) :

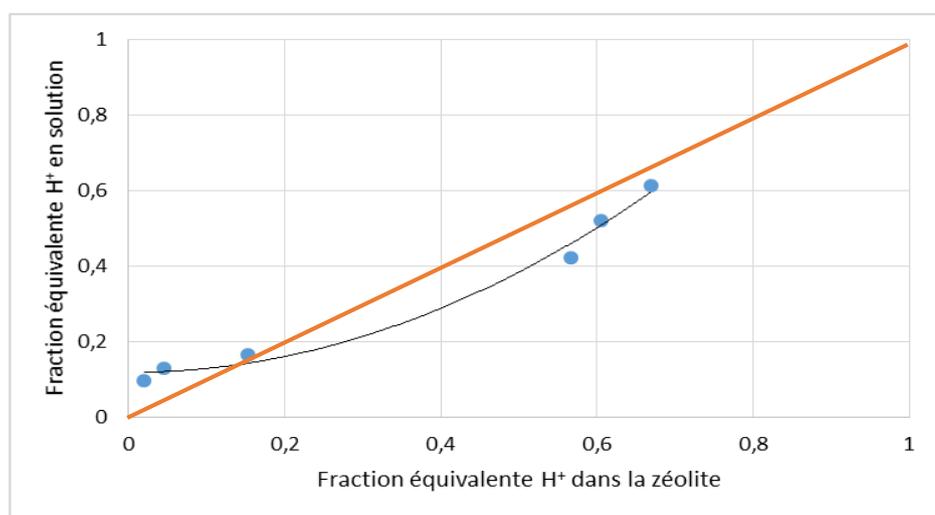


Figure III-11 : Isotherme : Fraction équivalente de H^+ en solution en fonction H^+ dans zéolite

Il est courant dans l'étude des réactions d'échange d'ions de tracer les isothermes, c'est-à-dire la relation entre les fractions molaires appelées aussi fraction équivalente de l'espèce entrant dans la zéolite qui est égale au rapport de sa concentration en solution sur la somme de toutes les espèces dissoutes positives $E_{\text{H}^+} = \frac{(\text{H}^+)}{(\text{Na}^+) + (\text{H}^+)}$ en fonction de la fraction molaire de la même espèce dans la zéolite c'est-à-dire le rapport de la concentration de l'espèce entrant déjà adsorbée (mol/g) sur la somme des concentrations équivalentes (mol/g) des espèces positives dans la zéolite $\hat{E}_{\text{H}^+} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Na}^+] + [\text{H}^+]}$. Une droite est tracée entre les points (0-0) et (1-1) qui s'appellent la droite de sélectivité unité. Si l'isotherme est décrite par cette droite alors la zéolite n'a pas de préférence entre sa capacité de capter H^+ ou libérer l'ion Na^+ . Si l'isotherme est au-dessus de cette droite, alors la zéolite a peu tendance à adsorber H^+ et inversement

si elle est en dessous alors la zéolite a une très forte capacité à adsorber cet ion. On dit alors que la zéolite a des propriétés sélectives vis-à-vis de cet ion

Le tracé de l'isotherme montre que l'échange de sodium par des protons ne se fait que pour des valeurs de la fraction équivalente élevée en solution. En effet, seuls les points expérimentaux pour des fractions équivalentes particulières élevées sont en dessous de la diagonale ce qui indique que la réaction d'échange ne peut avoir lieu que pour de fortes concentrations en protons. On peut dire que l'échange Na^+/H^+ est faible pour $E_{\text{H}^+} < 0,1$.

La méthode de Gaines et Thomas [19] peut être utilisée pour calculer le logarithme de la constante thermodynamique. Une version modifiée de leur équation fait l'hypothèse que les coefficients d'activité dans la phase solide sont proches de l'unité en solution diluée est donnée par l'équation III-11:

$$\ln ka = (z_{\text{H}^+} - Z_{\text{Na}^+}) + \int_0^1 \ln(kc) d(\hat{E}_{\text{H}^+}) \quad (\text{III-11})$$

z_{H^+} = est la charge de H^+ soit 1 et Z_{Na^+} = charge de Na^+ soit 1

Nous avons représenté dans la figure III-12 la relation entre $\ln kc$ et fractions équivalentes H^+ dans la zéolite.

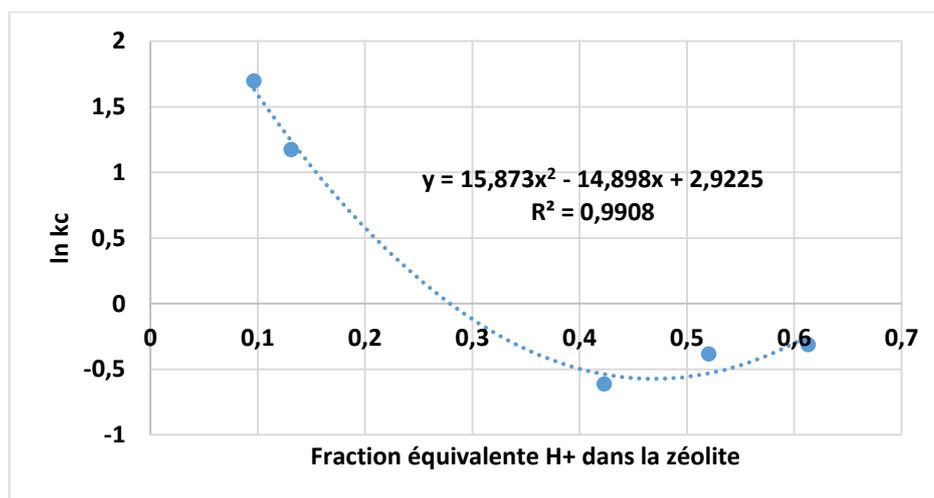


Figure III-12 : Tracé de $\ln kc$ en fonction de la fraction équivalente de H^+ dans zéolite

Nous avons déterminé la valeur de ka à partir de l'intégrale de l'équation polynomiale d'une courbe passant par le maximum de points de la représentation $\ln kc$ en fonction de la fraction équivalente H^+ dans la zéolite.

$$\ln ka = \int_0^1 \Sigma(15,873x^2 - 14,898x + 2,9225)$$

$$\ln ka = \left[\frac{15,873x^3}{3} - \frac{14,898x^2}{2} + 2,9225x \right]_0^1 = 0,76$$

D'où $\log ka = 0,33$

La zéolite Na-A a donc des propriétés basiques très faibles, en accord avec l'isotherme (figure III-11). Ces valeurs sont faibles par rapport à différentes zéolites la résine Chelex 100 qui a 2 constantes d'échanges dues à 2 espèces de sites différents ($\log Ka = 9,12$ et $3,15$) et est présente en suspension dans l'eau sous 2 formes : la forme acide et la forme basique [20].

L'énergie libre d'échange peut être calculée par l'équation III-12 :

$$\Delta G^\circ = \frac{-RT}{Z_{H^+} \cdot Z_{Na^+}} \ln ka \quad (\text{III-12})$$

Où $R = 8,31 \text{ J.mol.K}^{-1}$ et T , la température en Kelvin

L'application numérique conduit à la valeur.

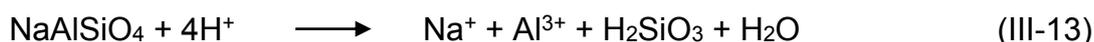
$$\Delta G^\circ = - 8,31 \times 298 \times 0,76 = -1,88 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

ΔG° négative montre que la réaction d'échange $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ est possible en accord avec l'expérience.

En conclusion la zéolite Na-A n'est pas sélective vis-à-vis des protons.

❖ **Destruction de la zéolite en milieu plus acide**

Pour des $\text{pH} < 2,5$, l'analyse révèle la présence de silicium et d'aluminium en solution qui pourrait provenir d'une décomposition des zéolites selon les réactions III-13 et III-14:



Pour vérifier ces réactions, nous avons tracé dans la figure III-13 la relation entre H^+ consommés et Si libérés dans la zéolite

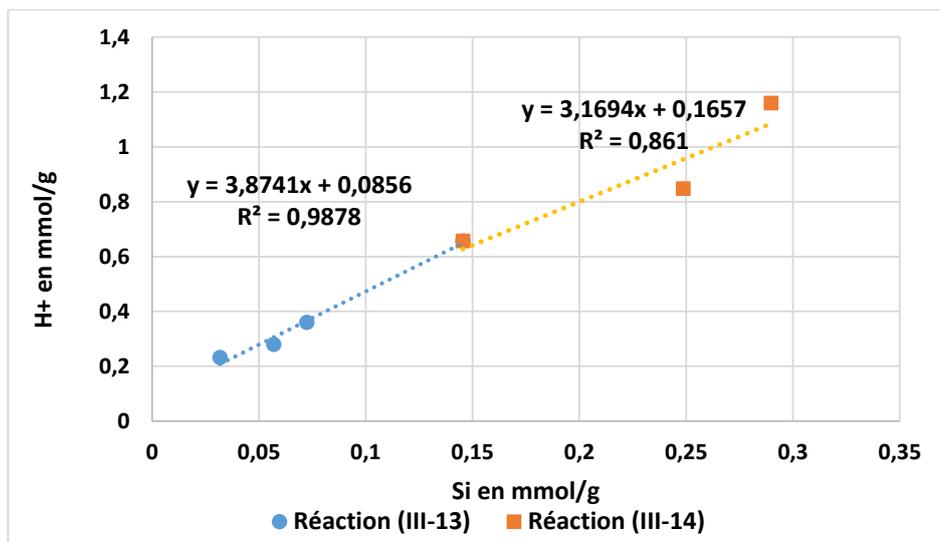


Figure III-13 : Représentation de la fraction équivalente de H⁺ en fonction de Si (en mmol/g, pour des pH < 2,3)

La pente des courbes de H⁺ consommés en fonction de Si libérés a une valeur proche de 4 pour les premières valeurs de pH inférieures à 2,5 ce qui montre que la réaction (III-13) est prioritaire. Elle est ensuite suivie d'une décomposition de la zéolite sous forme acide pour des pH plus élevées (réaction III-14).

Pour confirmer l'effet du traitement acide sur la brique avec dépôts de zéolites, nous avons réalisé une étude en deux étapes par MEB/EDS (figure III-14) et analyse ponctuelle de certains points (tableau III-5) de la brique traitée par NaOH 0,6 M ; (a) et suivi d'un traitement acide (HCl 0,05M) de la brique modifiée (b).

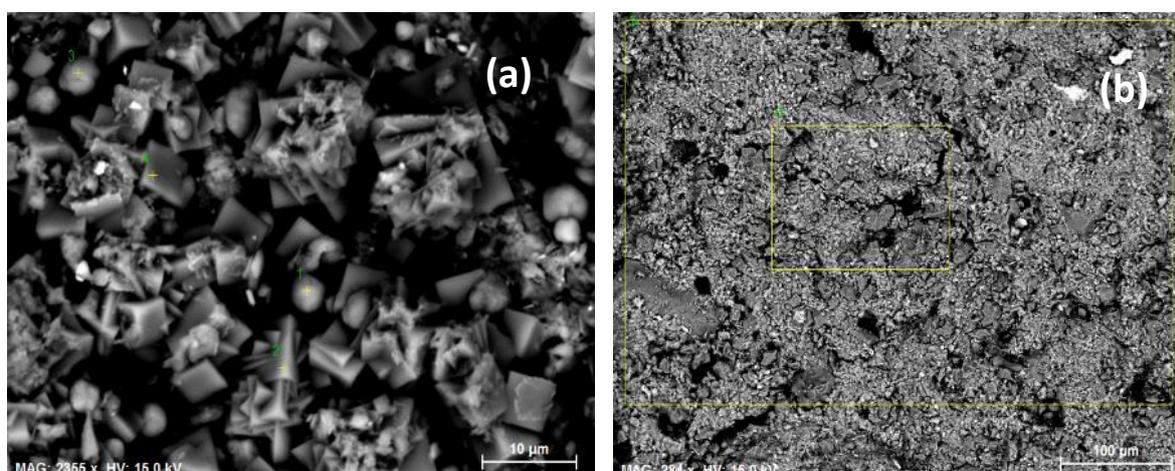


Figure III-14 : Images MEB/EDS et analyse élémentaire ponctuelle sur certains points ou régions de la brique traitée(a) par 0,6M de NaOH puis (b) suivi par le traitement acide HCl 0,05M

Par analyse MEB/EDS, on retrouve bien que la brique activée (0,6M NaOH) produit des cristaux cubiques et des cristaux sphériques (Fig. III-14 (a)) correspondant à la zéolite Na-A et à la zéolite NaP avec qui présentent un léger excès de Si (l'analyse ponctuelle réalisée sur une arrête peut-être perturbée par son environnement) et des cristaux sphériques Na<Al<Si.

Tableau III-5 : données des analyses élémentaires ponctuelles sur certains régions ciblées en carrés jaunes de la figure III-14 b (traitement par acide HCl 0,05M)

	Na (At%)	Al (At%)	Si (At%)	K (At%)
Point 1 (a) cristaux sphériques	12,63	16,13	19,29	-
Point 2 (a) cristaux cubiques	16,36	17,03	19,03	-
Point 3 (a) cristaux sphériques	12,05	16,41	20,02	-
Point 4 (a) cristaux cubiques	13,93	16,09	19,42	-
Point 5 (b) grande surface	0,25	11,64	32,34	3,80
Point 5 (b) petite surface	0,18	12,02	32,08	3,80

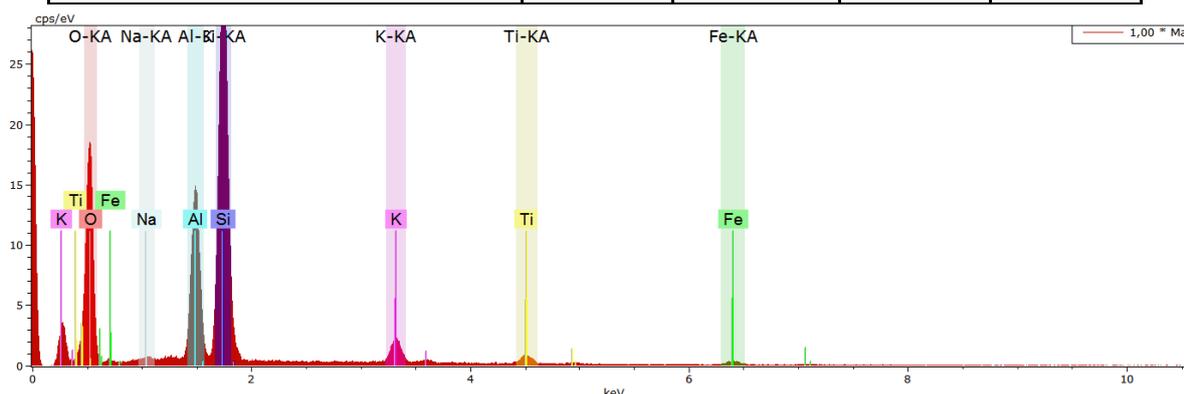


Figure III-15 : Spectre correspondant de l'image (b).

Après traitement acide (Fig. III-14 (b)), la majeure partie de Na (figure III-15) et une petite partie d'Al ont été éliminées en accord avec les réactions (III-9, 13 et 14) (voir Fig III-14b et tableau III-5, point 5b). Le potassium est toujours présent ce qui montre que les minéraux argileux sous forme d'illite n'ont pas été affectés par le traitement, justifiant ainsi la présence restante d'aluminium en accord avec Alastair et al, (2018) [21] qui signale que la porosité de l'illite augmente après une activation acide mais sans former de nouveau produit.

Après un nouveau traitement par NaOH 0,6M de ces briques, les images obtenues par analyse MEB/EDS (figure III-16) montre une modification de la surface de certains grains, assimilable à un décapage, avec un dépôt parsemé de cristaux (voir

figure III-16 (a)). La cartographie montre de rares dépôts de cristaux sur un grain de quartz et un dépôt plus localisé d'illite (zone rose de la figure III-16 (b)).

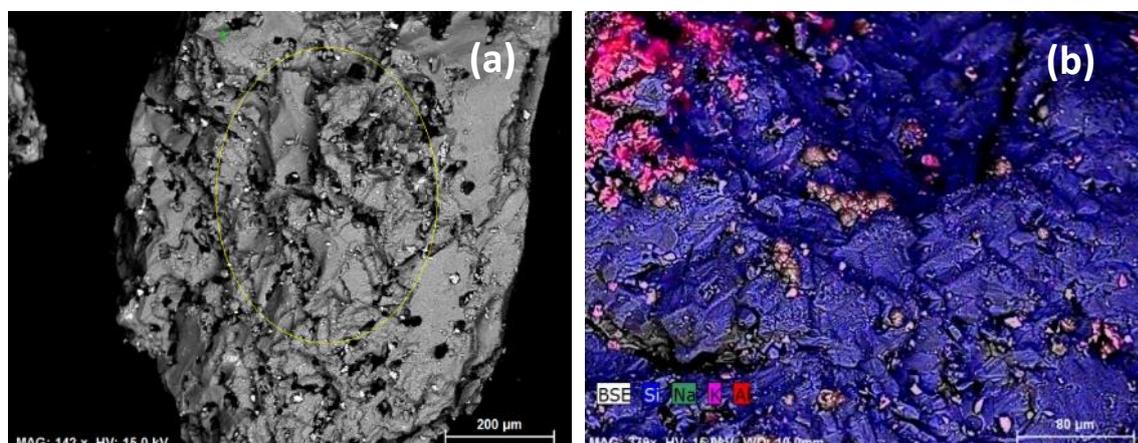


Figure III-16 : images MEB et cartographie de la brique nouvellement traitée par NaOH 0,6M.

Nous avons rassemblé dans le tableau III-6 des analyses chimiques de la brique traitée par NaOH 0,6M puis avec HCL 0,05M et enfin NaOH 0,6M

Tableau III-6 : Analyses chimiques des briques traitées par NaOH (0,6M) puis HCl (0,05M) et ensuite retraitées par NaOH (0,6M)

(%)	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO	SiO ₂
brique traitée par NaOH 0,6M	9,66	1,04	3,11	0,44	1,86	0,04	0,12	83,72
brique traitée par NaOH 0,6M puis HCl 0,05M	8,47	0,11	3,67	0,48	2,05	0,02	0,08	85,13
brique retraitée par NaOH 0,6M	2,61	0,16	9,54	0,10	0,49	0,01	0,02	87,08

La transformation de la brique en zéolite sous l'action d'hydroxyde de sodium ne se fait qu'en surface. Lors de l'analyse réalisée par ICP-AES, l'intérieur de la brique et la zéolite sont dissous ce qui justifie que les valeurs en sodium et les rapports Na/Al diffèrent de celles obtenus par MEB/EDS qui n'est réalisée que sur la surface

Par traitement HCl 0,05M la plus grande partie de la zéolite se dissout et la fraction restante a pour origine la constitution de la brique originale dépourvu de métakaolinite. Le sodium en particulier est très faible. L'illite est conservée. Le fer, le potassium et le titane stables à ce pH ont légèrement augmenté en pourcentage puisque la zéolite a été éliminée.

Le trouble observé lors de la 3^{ème} étape (nouveau traitement par NaOH 0,6M) peut être expliqué par la modification des grains, un décrochement de petites particules (minéraux argileux, rutilé ou anatase) et une diminution de certains éléments (Al, K, Ti) ce qui entraîne une augmentation du pourcentage des autres éléments non affectés (Si et Fe).

III-3. Conclusion

En conclusion dans ce chapitre, il a été montré que l'augmentation de la concentration de sodium dans la zéolite augmente avec la concentration du réactif NaOH, lors de la réaction avec la métakaolinite. De plus, l'aire spécifique des différentes zéolites obtenues augmente pour les concentrations de NaOH variant de 0,1 à 0,6 - 0,8M puis diminue pour les valeurs 1 et 1,5M. L'étude des briques traitées a donc porté principalement pour la concentration en soude de 0,6M. La détermination du PZC de la brique activée a permis de connaître la valeur du pH où la suspension a une charge nulle, négative pour des valeurs plus élevées et positives pour des valeurs plus faible et prévoir l'action de la brique vis-à-vis des ions cationiques et anioniques. Il a été montré aussi que la zéolite est détruite pour des $\text{pH} < 2,5$, et qu'une solution acide ne pourrait pas être utilisée pour régénérer les grains de brique placés en colonne après adsorption de contaminants métalliques par exemple.

Références bibliographiques

- 1- Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson. Atlas of zeolite framework types. Elsevier, Fifth Revised Edition 2001.
- 2- N. Poumays, O. Allahdin, G. Tricot, B. Revel, G. Billon, P. Recourt, M. Wartel, A. Boughriet, MAS NMR investigations on a metakaolinite-rich brick after zeolitization by alkaline treatments, *Microporous and Mesoporous Materials* 277 (2019) 1-9.
- 3- Poumays N., Allahdin O., Lesven L., Wartel M., Boughriet A. Adsorption of Iron (II) on Sodic Zeolites - Bearing Brick (In Batch): Insights into Interfacial Chemical Processes and Thermodynamic Equilibria. *International J Sci Res Methodol.* 2019; 11(3): 88-119
- 4- François Villemot. Adsorption et transport dans des solides poreux hiérarchisés. Thèse Montpellier novembre 2015. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01970939/document>.
- 5- Allahdin Oscar. Elimination (par adsorption sur la brique activée) de polluants métalliques dans les eaux de la République Centrafricaine et les pays en voie de

- développement. Aspects texturaux, physico-chimiques (électro)cinétiques et thermodynamiques thèse Lille (2014), pages 91-95, 129-135.
- 6- R. D. Mojica-Sepulveda, L. J. Mendoza-Herrera, E. Grume, D. B. Soria, C. I. Cabello, M. Trivi. Dynamic laser speckle technique as an alternative tool to determine hygroscopic capacity and specific surface area of microporous zeolites. *Applied Surface Science* 447 (2018) 587-593.
 - 7- Sposito G. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York (2008).
 - 8- Uehara, G., Gillman, G.P. *The Mineralogy, Chemistry and Physics of Tropical Soils with Variable Charge Clays*. West View Press, Boulder, CO, 1981, p.145.
 - 9- Heather L. Jamieson, Huidan Yin, Aaron Waller, Afsaneh Khosravi, Mary Laura Lind. Impact of acids on the structure and composition of Linde Type A zeolites for use in reverse osmosis membranes for recovery of urine-containing wastewaters; *Microporous and Mesoporous Materials* 201 (2015) 50-60
 - 10- G. Busca, *Acidity and basicity of zeolites: a fundamental approach*, *Microporous Mesoporous Mater.* 254 (2017) 3-16.
 - 11- J. Lehto and R. Harjula *Reactive & Functional polymers* 27 (1995) 121-146.
 - 12- Adriana Medina Ramírez, Prócoro Gamero Melo, José Manuel Almanza Robles, María Esther Sánchez Castro, Sasirot Khamkure, Roberto García de León. Kinetic and Thermodynamic Study of Arsenic (V) Adsorption on P and W Aluminum Functionalized Zeolites and Its Regeneration. *Journal of Water Resource and Protection*, 5 (2013) 58-67.
 - 13- S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar* 24(4) (1898) 1-39.
 - 14- S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyya. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 162 (2011) 39-59.
 - 15- Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
 - 16- Yi Liu, Chungie Yan *Journal of Cleaner production* 202(2018) p11-22.
 - 17- Howard Sherry *The design of ion-exchange processes Zeolites* 13 (1993) 377-383.
 - 18- *Handbook of zeolite Science et Technology* page Ions exchange p 1040.
 - 19- L. Gaines, H.C. Thomas, *J. Chem. Phys.* 21 (1954) p714-718
 - 20- *Reactive polymers* 23 (1994) 135-140 Hydrolysis and H⁺/Na⁺ exchange by chelex 100 chelating resin.
 - 21- Alastair Marsh, Andrew Heath, Pascaline Patureau, Mark Evernden, Pete Walker Alkali activation behaviour of un-calcined montmorillonite and illite clay minerals *Applied Clay Science* 16615 (2018) 250-261.

Chapitre IV

**Etude du processus de sorption de la brique
recouverte de zéolites**

CHAPITRE IV

Etude du processus de sorption de la brique recouverte de zéolites

Dans les chapitres précédents, nous avons pu montrer que : (i) la brique fabriquée en RCA traitée à chaud (90°C) en milieu NaOH à 0,6 - 0,8M pendant six jours conduit à la formation de zéolites (Na-A et Na-P), confirmée par les méthodes DRX, MEB/EDS et spectroscopie Raman ; (ii) les aires spécifiques et les volumes poreux des mésopores obtenus sont assez proches pour les concentrations de ces deux réactifs et (iii), les pH_{pzc} de ces matériaux recouverts de zéolites Na-A et Na-P proches de 5,9 permettent de connaître la gamme de pH où l'adsorbant sera le plus efficace vis-à-vis des anions et des cations. Dans la suite de ce travail nous n'étudierons que les grains de brique traités avec la solution à 0,6 M de NaOH.

Pour pouvoir utiliser efficacement et simplement ces matériaux dans le traitement des eaux polluées (par des polluants présents sous forme ionique), il est donc nécessaire de comprendre les phénomènes de sorption mis en jeu. Ainsi, dans ce chapitre, nous nous intéressons aux mécanismes d'adsorption de plusieurs cations métalliques divalents (Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+}) et des phosphates et arsénates sur les grains de brique activés en zéolite afin de caractériser les réactions d'échange vis-à-vis de ces polluants à l'interface liquide/solide.

IV-1. Etudes cinétiques et thermodynamiques du processus d'adsorption des métaux sur la brique recouverte de zéolites

Nous avons montré dans le chapitre III que la réactivité acido-basique des briques recouverte de zéolites pouvait être mise en œuvre par un échange Na – proton, pour des acidités faibles et qu'une acidité trop forte puisse détruire la zéolite.

L'étude cinétique abordée dans ce chapitre a pour objet la mise en exergue des phénomènes thermodynamiques contrôlant les processus mis en jeu lors des réactions d'adsorption des polluants sur la brique modifiée en zéolite. Les lois régissant les paramètres de la cinétique d'adsorption et de diffusion seront évalués en utilisant les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich et intra-particulaire (ce dernier ayant été développé par Weber et Morris).

IV-1.1. Etude cinétique d'adsorption des ions métalliques sur la brique recouverte de zéolites

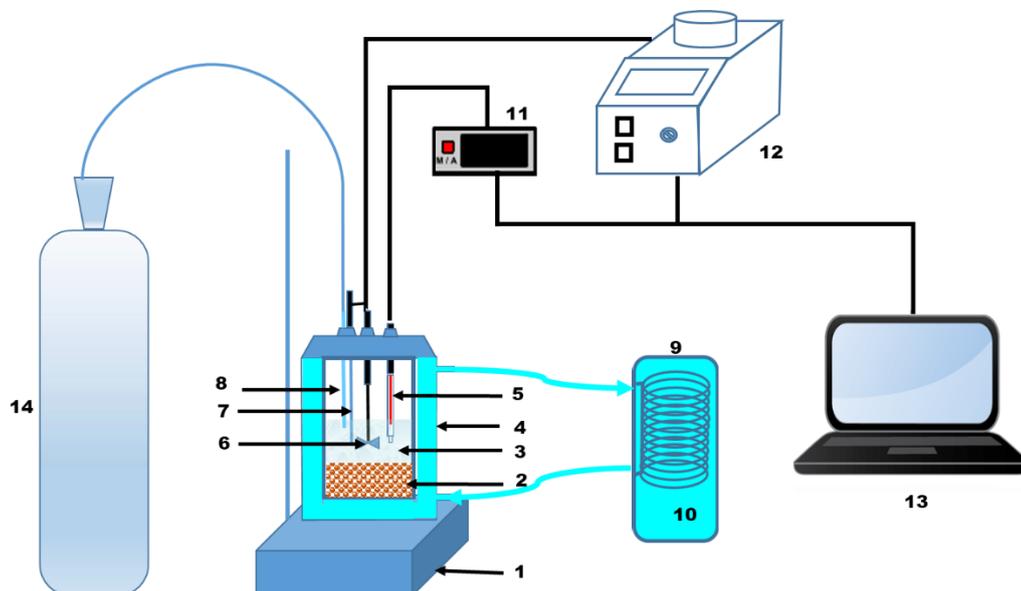
Pour atteindre les paramètres thermodynamiques de sorption et quantifier la capacité d'adsorption de la brique recouverte de zéolites dans l'élimination des métaux dans l'eau, l'étude cinétique a été abordé en vue d'apporter des informations sur :

- le degré d'avancement des réactions selon les caractéristiques physico-chimiques du cation étudié ;
- le temps de réaction minimal du soluté en contact avec l'adsorbant ;
- les phénomènes de complexation ;
- la recherche des paramètres physicochimiques intervenant dans la réaction.

IV-1.1.a. Expérimentation de la cinétique d'adsorption

La réalisation des expériences cinétique d'adsorption des métaux se fait en suivant l'évolution de la teneur en métal adsorbé sur le matériau en fonction du temps et de la température. Le pH est mesuré en continu à l'aide d'un titrateur automatique de marque Metrohm Titrand 888_1 piloté par le logiciel « Tiamo » version 2.3. L'expérience cinétique est réalisée dans un réacteur en verre, fermé, thermostaté et sous agitation, dans lequel est introduit 0,5 g de grains de brique activés en zéolites de granulométrie 0,7 - 1,0 mm dans 100 ml d'une solution de concentration $9,75 \times 10^{-4}$ mol/L de nitrate métallique. Pour le fer(II), le chlorure ferreux a été utilisé car le nitrate ferreux est peu stable en présence d'oxygène. Cependant, pour éviter une oxydation du fer ferreux, les expériences sont réalisées systématiquement sous courant d'azote. Au cours de l'expérience, la température est contrôlée et le pH mesuré en continu. Des prélèvements de 1 ou 0,5 ml de surnageant sont recueillis à différents intervalles de temps de 0 à 240 minutes, filtrés à travers une membrane en nitrate cellulose de

diamètre 0,45 µm puis analysés par ICP-AES. La répétabilité des mesures de concentrations a été réalisée en effectuant trois fois les mêmes expériences dans des conditions identiques. La figure IV-1 présente le dispositif expérimental.



- 1- Support
- 2- Grains de brique zéolitée
- 3- Solution métallique thermostatée
- 4- Cellule thermostatée en verre avec circulation d'eau
- 5- Sonde de mesure de pH
- 6- Agitateur hélicoïdal
- 7- Sonde de température

- 8- Arrivée d'azote
- 9- Thermostat
- 10- Eau thermostatée
- 11- pH-mètre Metrohm 888_1
- 12- Titrateur Metrohm 888
- 13- Logiciel de pilotage Tiamo
- 14- Bouteille d'alimentation d'azote pour éviter l'oxydation du métal mis en jeu

Figure IV.1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour des études cinétiques d'adsorption

Comme il a été montré dans le chapitre précédent, les données ont été traitées en vue de déterminer l'ordre de la réaction (pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre) afin de donner des informations sur la vitesse d'adsorption des métaux et la quantité de métal adsorbée à l'équilibre.

La quantité de métal adsorbé (Q_t en mmol/g) par gramme de brique au temps t est calculée à partir de l'équation IV-1 :

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m_{ads}} V \quad (IV-1)$$

où C_0 et C_t (mmol/L) représentent respectivement la concentration en métal dans la phase liquide au début de la réaction et à l'instant t ; m_{ads} est la quantité de grains de

brique en contact avec la solution (en g/L) et V le volume de solution (en L). Dans le calcul, le volume est corrigé après chaque prélèvement en tenant compte du volume extrait.

Les expériences avec la brique recouverte de zéolites ont été réalisées selon le même protocole développé par Dehou et Allahdin, dans le cadre de leur doctorat, avec la brique recouverte de ferrihydrite, c'est-à-dire des temps de contact compris entre 0 et 240 minutes à quatre températures différentes (20, 25, 30 et 35°C). A partir des analyses des différents prélèvements, nous avons pu déterminer d'une part le taux d'adsorption de chaque métal étudié en fonction de la température de la réaction et d'autre part en déduire l'ordre de la vitesse de la réaction [4]. Les courbes cinétiques d'adsorption du fer(II) sur la brique modifiée sont données dans la figure IV-2. Elles montrent la variation de la concentration de Fe (II) adsorbé sur les particules en fonction du temps et de la température.

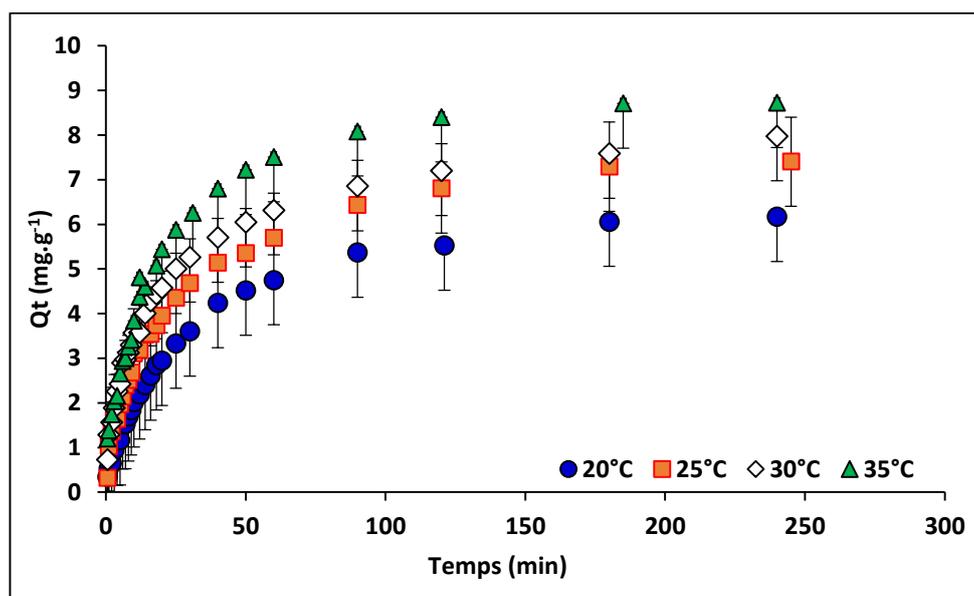
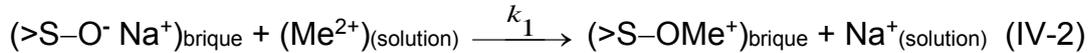


Figure IV-2 : Cinétique d'adsorption des ions Fe²⁺ sur des grains de briques zéolites en solution aqueuse à différentes températures.

Cette figure montre que : (i) le processus d'adsorption du fer(II) est rapide dans les 40 premières minutes de temps de contact, plus de 70% des ions métalliques de la solution ont été adsorbés ; (ii) la saturation a été atteinte au bout d'environ de 240 minutes ; et (iii) l'élévation de la température provoque une augmentation du taux d'adsorption de Fe(II), signifiant ainsi que le processus est endothermique. Les mêmes résultats ont été observés dans les mêmes conditions expérimentales pour les études cinétiques des métaux Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ et Pb²⁺ (voir annexe 2).

IV-1.1.b. Equation cinétique de pseudo-premier ordre

L'équation de la vitesse de Lagergren [1-3] décrit les réactions d'adsorption pour les systèmes solide/liquide sur un site actif de la brique selon la réaction IV-2 :



où $>S-O^- Na^+$ représente un site réactif d'échange présent à la surface des grains de brique.

En utilisant l'équation cinétique de pseudo-premier ordre donnée par l'équation IV-3 :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (IV-3)$$

où k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre, Q_t (mmol/g) et Q_e (mmol/g) correspondent aux quantités de métal adsorbées à l'instant t (min), et à l'état d'équilibre respectivement.

En tenant compte des différents prélèvements sur le volume initial de soluté, la quantité du métal adsorbée à l'instant t , Q_t (en mmol/g) est déterminée en utilisant la l'équation IV-4 :

$$Q_t = Q_{t-1} + \frac{(C_t - C_{t-1}) \times V_t}{m} \quad (IV-4)$$

où Q_{t-1} représente la concentration en (mmol/g) de métal adsorbée sur les grains de brique à l'instant $t-1$ par rapport à un prélèvement à l'instant t ; C_t est la concentration du métal dans la solution à l'instant t (mmol/L) ; V_t est le volume de solution après le prélèvement effectué à l'instant $t-1$ et m est la masse de brique (en g).

Après avoir intégré et réorganisé l'équation (IV-3), on peut déduire l'équation IV-5 :

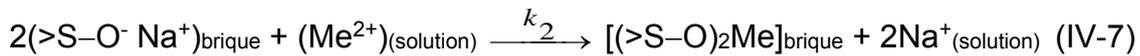
$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (IV-5)$$

La forme linéaire de l'équation de Lagergren est exprimée selon l'équation IV-6 :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (IV-6)$$

IV-1.1.c. Equation cinétique de pseudo-second ordre

Dans ce modèle cinétique, la vitesse cinétique de pseudo-second ordre dépend à la fois du nombre de sites actifs à la surface du matériau et de la concentration en métal cationique échangeable en milieu aqueux. On suppose que l'ion métallique divalent (Me^{2+}) est lié à deux sites actifs à la surface de la brique selon la réaction IV-7.



La constante de la vitesse (k_2) et les quantités de métal adsorbées à l'instant t (Q_t) et à l'état d'équilibre (Q_e) ont été déduits à partir des équations cinétique pseudo-second ordre exprimée par l'équation IV-8:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{IV-8})$$

où k_2 (en $\text{g.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre.

Après intégration et réorganisation, on obtient l'équation IV-9:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + Q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (\text{IV-9})$$

La forme linéarisée est donnée par l'équation (IV-10):

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{IV-10})$$

Où k_2 en ($\text{g.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse du pseudo-second ordre.

Pour déterminer l'ordre de réaction et les mécanismes réactionnels de surface entre le soluté et les sites actifs des grains de brique, les deux courbes correspondant aux équations cinétiques : pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre sont représentées dans la figure IV-3.

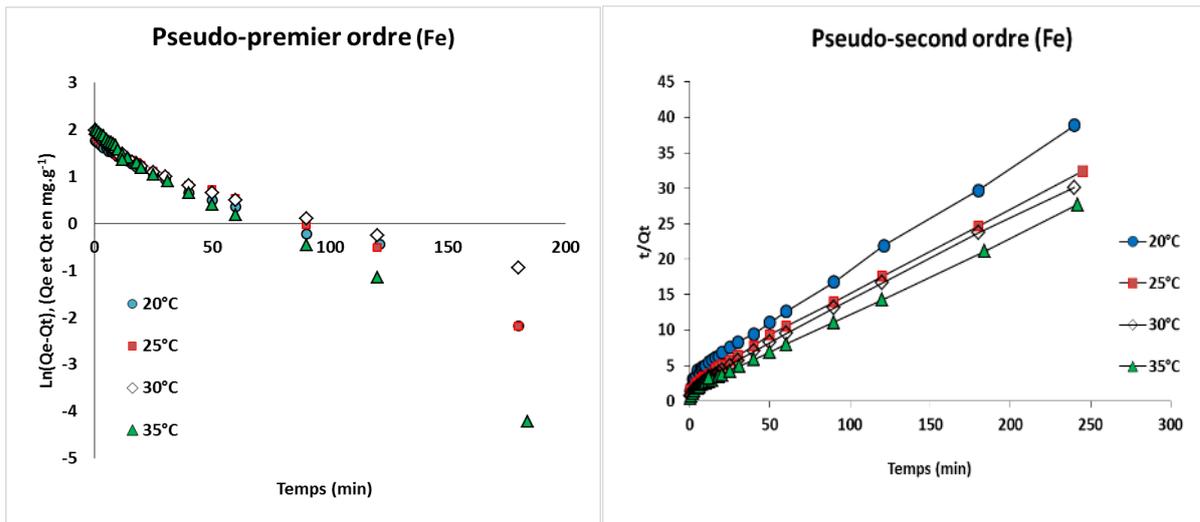


Figure IV-3 : Modèles cinétique de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre appliqués à l'adsorption de fer sur la brique-zéolite.

Suivant les investigations cinétiques faites, on observe que : (i) les coefficients de régressions des droites représentant des équations cinétiques de pseudo-premier ordre ($0,9713 \leq R^2 \leq 0,9988$) et pseudo-second ordre ($0,9802 \leq R^2 \leq 0,9999$) sont très voisins. Quoique les coefficients de régressions des droites les capacités d'adsorption calculées (Q_e , cal.) à partir de l'équation de cinétique de pseudo-second ordre se rapprochent mieux des résultats expérimentaux (Q_e , exp.), confirmant ainsi que la réaction est mieux représentée par l'équation de cinétique de pseudo-second ordre (tableau IV-1 première ligne pour le fer).

En plus des ions ferreux, nous avons également appliqué cette étude aux différents ions métalliques suivant : Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} . Nous avons rassemblé dans le tableau IV-1 les quantités adsorbées expérimentales et calculées à partir des deux modèles cinétiques, ainsi que les coefficients de régression et les constantes de vitesse.

Tableau IV-1: Paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre et énergie libre de déshydratation déterminés pour les différents cations métalliques divalents à 298 K. (*) : énergies libre de déshydratation pour les métaux divalents reportés par Kepp [4].

Ions métalliques	Pseudo-premier-ordre			Pseudo-second-ordre				$\Delta G_{\text{dehydr.}}^{(*)}$ (kJ.mol ⁻¹)
	$Q_{\text{e calc.}}$ (mmol.g ⁻¹)	k_1 (mmol.g ⁻¹) (min ⁻¹)	R^2	$Q_{\text{e exp.}}$ (mmol.g ⁻¹)	$Q_{\text{e calc.}}$ (mmol.g ⁻¹)	k_2 (mmol.g ⁻¹) (min ⁻¹)	R^2	
Fe²⁺	0,019	0,044	0,9095	0,156	0,158	1,251	0,9997	1928
Pb²⁺	0,016	0,053	0,9834	0,186	0,174	1,875	0,9996	1513
Ni²⁺	0,014	0,031	0,9808	0,111	0,112	1,123	0,9997	2068
Zn²⁺	0,019	0,038	0,9913	0,172	0,175	1,220	0,9999	2043
Co²⁺	0,017	0,037	0,9916	0,163	0,165	1,175	0,9998	2003
Cd²⁺	0,020	0,049	0,9886	0,175	0,177	1,374	0,9998	1843
Mn²⁺	0,023	0,038	0,9813	0,170	0,174	1,261	0,9999	1848

Comme dans l'étude précédente avec les ions ferreux, on peut conclure que si les coefficients de régression des droites correspondant aux équations IV-6 et IV-10 sont proches les quantités adsorbées déduites de l'équation pseudo-second ordre sont plus en accord avec les résultats expérimentaux. L'étude a montré que la cinétique d'adsorption de ces différents ions métalliques à température 298 K suit le pseudo-second ordre et que la réactivité cinétique (k_2) de ces ions métalliques suit l'ordre suivant : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \approx \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ (voir tableau IV-1). Cependant, la quantité (Q_{eq}) adsorbée (expérimentale et calculée) de métal cationique sur les grains de brique activés (à 0,6M) à l'état d'équilibre est légèrement différente pour le fer et le zinc et suit l'ordre suivant : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ (Voir le tableau IV-1). Cette cinétique de pseudo 2nd ordre est aussi observée dans plusieurs travaux pour l'adsorption des cations métalliques avec différentes zéolites telles que :

- l'élimination des ions dans un mélange de métaux (Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+}) dans les eaux usées à l'aide de zéolite 4A préparée à partir de cendres volantes de charbon [5,8] ;
- l'élimination de métaux utilisant des matériaux zéolithiques provenant de cendres volantes d'incinération de déchets municipaux solides [6,9] ;

- une étude systématique de l'adsorption de métaux à l'aide de zéolites LTA et FAU à faible teneur en silice ayant une architecture et une composition des mésopores différentes [7,10].

Pour expliquer des constantes cinétiques il fallait s'être vérifié s'il existait une relation avec différents paramètres. Nous avons d'abord cherché s'il existait les interactions électrostatiques entre la brique-zéolite et les cations métalliques en recherchant l'existence d'une relation entre les valeurs des constantes cinétiques et du potentiel ionique de chaque cation métallique (figure IV-4 A). La valeur du potentiel ionique est une indication de l'interaction électrostatique entre l'ion positif et les grains de brique de charge opposée. Le potentiel ionique est défini comme $\phi = Z/R_{\text{hydraté}}$ où Z est la charge de l'ion hydraté et $R_{\text{hydraté}}$ son rayon [11-14]. Le rayon de l'ion hydraté ($R_{\text{Hyd.}}$) est considéré approximativement par la somme du rayon ionique de l'ion non hydraté [15] et le diamètre de la molécule d'eau [16-17].

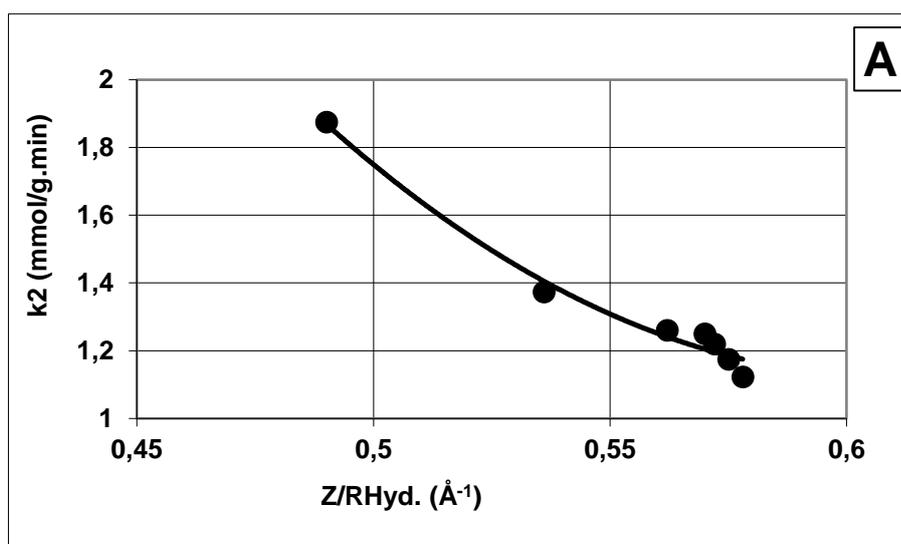


Figure IV-4 (A) : Relation entre la constante de pseudo second ordre (k_2) et le potentiel ionique (ϕ) des différents ions.

La figure IV-4 (A) représentant k_2 et le potentiel ionique montre effectivement une relation entre ces deux variables et donc les interactions électrostatiques interviennent dans les mécanismes de l'adsorption de ces ions.

Nous avons montré (chapitre II) par RMN du proton ^1H que les résonances de ^1H centrées à 4,8 ppm des grains de brique traités avec NaOH 0,6M peuvent être attribuées

aux protons de l'eau intervenant dans les liaisons hydrogène fortes et présents dans les cages α de la zéolite et les pics centrés sur 4,3 ppm peuvent être attribués aux protons de l'eau dans les cages β plus petites des zéolites présentes dans la brique. Le nombre de molécules d'hydratation des ions dans les cages α et β pourrait donc être différent. Les tailles des cages α étant de l'ordre de 4Å et les diamètres des ions hydratés étant de l'ordre de 8Å, l'insertion dans les cages α et β ne pourrait se faire que pour les ions après déshydratation. Pour vérifier cette dernière hypothèse, il fallait montrer qu'il existait d'une relation entre les valeurs des constantes cinétique k_2 et les énergies libres de déshydratation des cations métalliques.

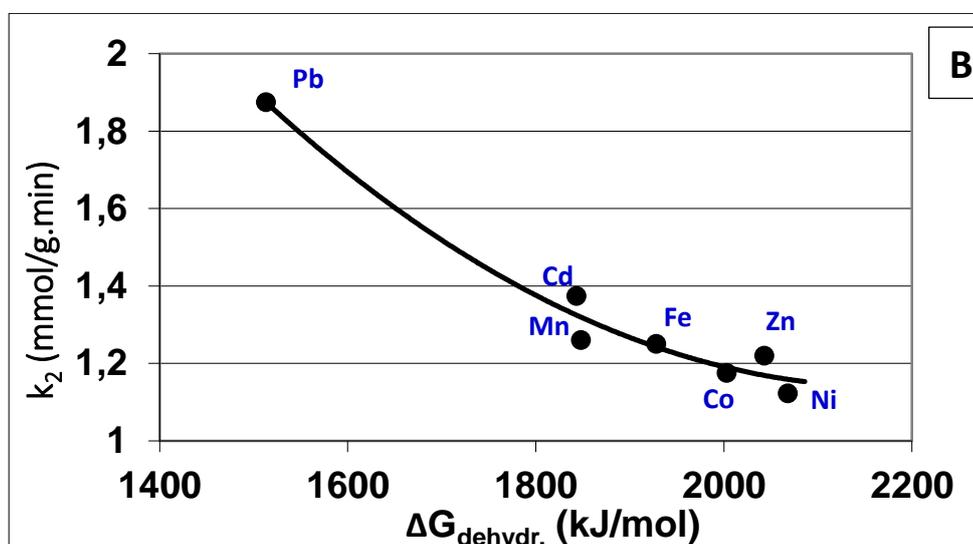
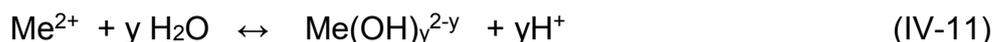


Figure IV-4 (B) : Relation entre la constante de pseudo-second ordre (k_2) et l'énergie libre de déshydratation d'ions métalliques

La figure IV-4(B) montre effectivement une relation entre k_2 et l'énergie de déshydratation, ce qui suggère qu'une diffusion intra-particulaire, a lieu. On observe que le cation plomb qui a l'énergie de déshydratation la plus faible et diffuse plus facilement dans le réseau.

Le processus d'adsorption dépend également de l'aptitude du cation à se déshydrater [19] et donc de la possibilité du cation d'interagir avec la surface de la brique et de pénétrer dans la structure de l'adsorbant par diffusion intra-particulaire.

De nombreuses études ont aussi montré qu'il existait un lien entre l'hydrolyse des cations métalliques et leur adsorption [20-24]. Les cations métalliques divalents s'hydrolysent en milieu aqueux pour former des hydroxydes mononucléaires et/ou polynucléaires et ont une fonction acide [25] selon l'équilibre de dissociation IV-11.



Un grand nombre d'hydroxydes générés à des pH > 6-7 peuvent s'adsorber à la surface d'aluminosilicates et d'oxydes car les espèces hydroxylées telles MeOH^+ auraient une plus grande capacité que les ions métalliques hydratés $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ à s'adsorber sur ces supports [23, 26-27]. James et Healy 1972 [28] puis Brown et Hem 1984 [29] remarquent que l'hydrolyse des ions facilite aussi l'adsorption des cations métalliques sur les surfaces de minéraux à faible constante diélectrique.

Les valeurs de constantes d'hydrolyses représentées dans le tableau IV-2 ont permis de vérifier s'il existe une influence de la première réaction d'hydrolyse.

Tableau IV-2 : Concentrations, pH, et % des formes libres et complexées finaux des différents métaux (calculées à partir du produit de solubilité et de la première constante d'hydrolyse ($\text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{O} / \text{Me}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$)).

	Conc. finale (mM)	pH final	$PS_{\text{Me}(\text{OH})_2}$ (produit de solubilité d'hydroxyde)	pK 1 ^{er} réaction hydrolyse	solubilité (%)	$\text{Me}(\text{OH})^+/\text{Me}^{2+}$ (%)
Cd²⁺	0,115	7,42	14,2	10,94	100	8,2
Pb²⁺	0,042	5,89	15,3	7,71	100	1,5
Ni²⁺	0,080	7,66	17,2	9,86	100	0,6
Zn²⁺	0,097	6,81	17,1	8,96	100	0,7
Co²⁺	0,220	7,49	14,8	9,65	100	0,7
Fe²⁺	0,173	6,26	15,1	9,40	100	0,1
Mn²⁺	0,193	8,20	12,7	10,59	100	0,4

La figure IV-4C représente la courbe des constantes cinétique k_2 en fonction des constantes d'hydrolyse relevées dans la littérature [30,31] pour les différents cations métalliques.

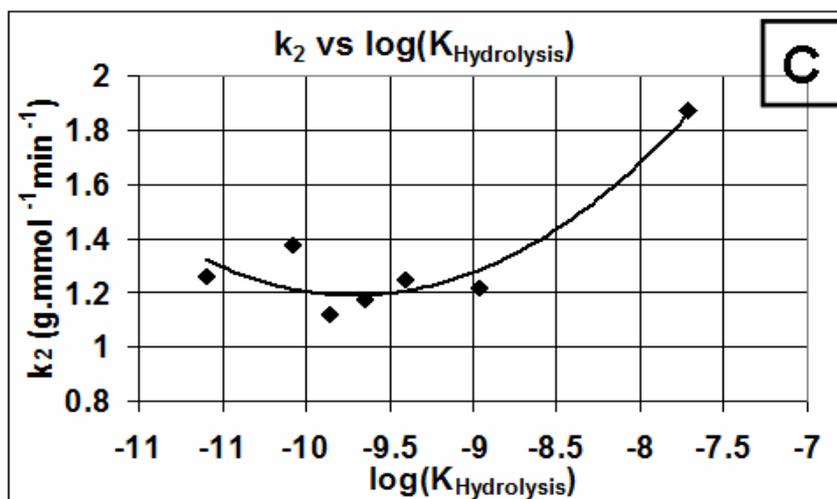


Figure IV-4 (C) : Constante cinétique de second ordre (k_2) en fonction de la première constante d'hydrolyse ($K_{\text{Hydrolyse}}$) (déprotonation).

Cette figure ne permet pas de détecter une relation entre ces deux paramètres. Pour confirmer ce résultat il était intéressant de montrer que durant les différentes expériences les cations métalliques se trouvent principalement à l'état d'ions peu complexés par les hydroxydes.

A partir des valeurs des produits de solubilité il est montré qu'il n'y a pas de précipitation d'hydroxyde. Les valeurs de produit de solubilité ont été relevées dans le livre « L'analyse qualitative et les réactions en solution de G. Charlot » [32]. Le résultat est identique au cours de l'expérience, la solution cationique est plus concentrée, mais est plus acide. A partir des valeurs des premières constantes d'hydrolyse correspondant à $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+} \rightarrow [\text{Me}(\text{OH})_{m-1}]^+ + \text{H}^+$, il est montré qu'au pH final le pourcentage d'ions $\text{Me}(\text{OH})^+$ est faible. Cependant, pour le cas du plomb, dans certains ouvrages, la valeur de pK est supérieure à celle que nous avons utilisée (pK=9,9 au lieu de 7,71) ce qui augmenterait la quantité de PbOH^+ . Cette hypothèse n'a pu être confirmée, d'une part puisque l'ion PbOH^+ a une charge positive plus faible que Pb^{2+} et que l'adsorption devrait, on pourrait le penser, diminuer.

Pour vérifier l'influence de l'hydrolyse sur l'adsorption, nous avons étudié l'adsorption du fer en fonction du pH la figure IV-5.

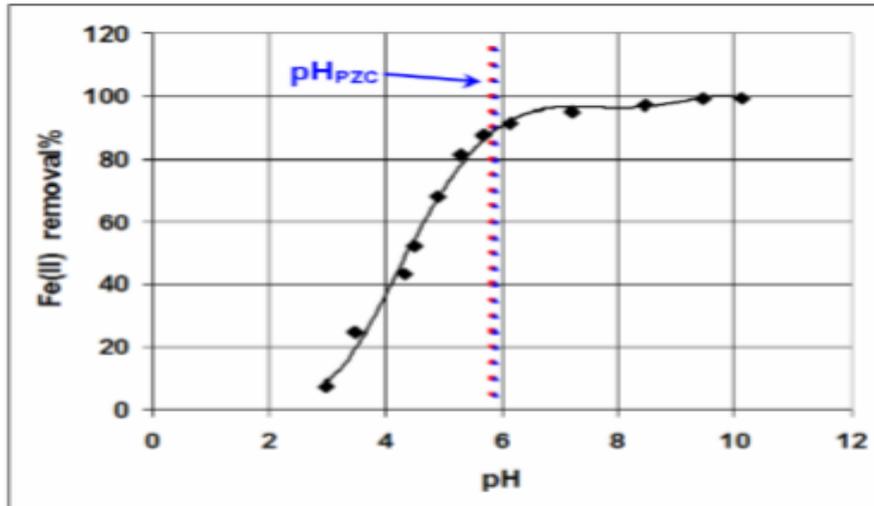


Figure IV-5 : Adsorption du fer à différents pH

On remarque que l'adsorption est constante à partir d'un pH voisin ou supérieur $\text{pH}=\text{pH}_{\text{PZC}}$ et aussi que l'adsorption ne varie pas pour les pH supérieurs et donc que la forme hydroxyde ne perturbe pas l'adsorption. Les eaux de forages ayant des pH supérieurs à 6, la brique avec dépôt de zéolite est un adsorbant de choix pour le traitement des eaux de forage de RCA et en particulier pour l'élimination du fer.

Il est intéressant de suivre l'évolution du pH au cours des réactions d'adsorption pour les différents cations métalliques. Ainsi, nous avons représenté dans la figure IV-6 l'évolution du pH au cours des expériences de cinétique d'adsorption.

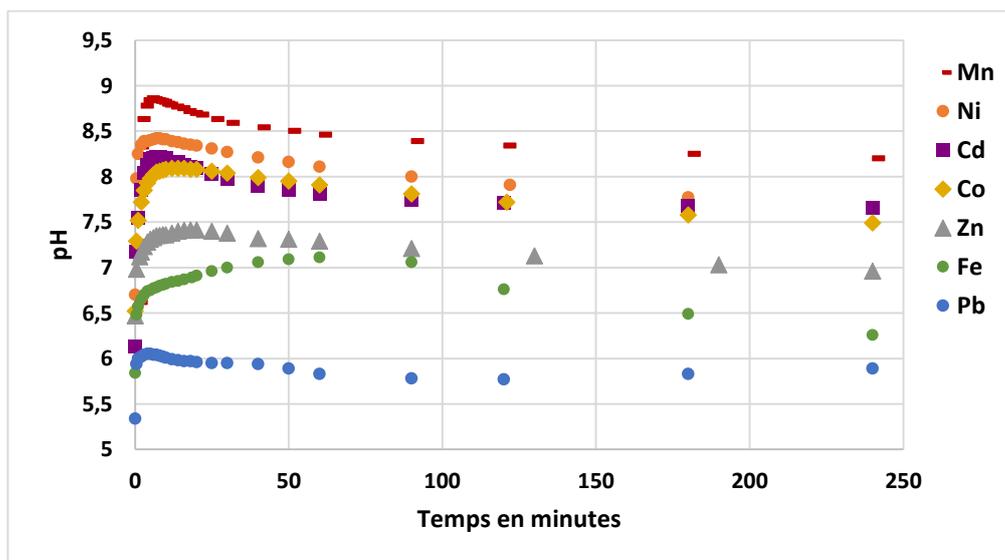


Figure IV-6 : Evolution du pH au cours des expériences de cinétiques d'adsorption des différents cations métalliques.

On peut remarquer que le pH augmente rapidement dès l'ajout des grains de brique à la solution de métaux cationiques, puis baisse légèrement par diminution de la concentration du cation par adsorption et enfin se stabilise après saturation de l'adsorbant. Ce phénomène peut s'expliquer par une compétition entre 2 réactions :

- Dans une première étape (temps inférieur à 15min), deux réactions interviennent : une réaction d'échange d'ion entre Me^{2+} et 2Na^+ (voir chapitre 3) et une réaction d'adsorption de H^+ (provenant de la solution de l'acidité de Me^{2+}) responsable de l'augmentation de pH par une consommation H^+ .
- Dans une seconde étape (temps supérieur à 15 min), deux réactions d'échanges d'ions interviennent, la première identique observée dans l'étape précédente (échange d'ion entre Me^{2+} et 2Na^+) et la seconde est l'échange d'ion entre H^+ fixé précédemment et Me^{2+} en solution, d'où la diminution du pH par libération de H^+ .

En résumé, si la cinétique d'adsorption des ions métalliques sur la brique avec dépôt de zéolite est peu corrélée avec la première constante d'hydrolyse du métal, il existe une corrélation de la constante cinétique avec l'énergie libre de déshydratation du métal hydraté et avec le potentiel ionique. L'étude s'est donc poursuivie sur la recherche d'autres paramètres qui pourraient entrer en jeu dans la pénétration des ions dans les pores par l'application du modèle de Weber et Morris.

IV-1.1.d. Modèle de Weber et Morris

Nous avons montré que la vitesse de l'adsorption figure IV-4(B), est dépendante de l'énergie libre de déshydratation des ions métalliques et donc dépendait de la possibilité pour les ions métalliques de pénétrer dans la structure de l'adsorbant par diffusion intra-particulaire.

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre ne permettent pas d'expliquer les phénomènes de diffusion dans le processus de la cinétique. En revanche, le modèle intra-particule établi par Weber et Morris (1963) [32] sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif devrait fournir une approche plus compréhensible pour clarifier le mécanisme de la cinétique d'adsorption des ions métalliques. Nous avons appliqué ce modèle aux cations : Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} , dans l'étude cinétique d'adsorption sur brique activée à 298 °K.

Il devrait permettre d'expliquer l'implication de plusieurs étapes selon l'hypothèse de Weber et Morris que le transfert de matière se fait par diffusion dans deux couches successives : l'une externe et l'autre interne.

Pour comprendre la cinétique de l'adsorption des ions métalliques-cationiques par les grains de brique avec zéolite, l'équation IV-12 simplifiée de diffusion intra-particulaire de Weber et Morris [32-34] a été appliquée :

$$Q_t = k_{ipd} \cdot t^{1/2} + C \quad (IV-12)$$

où Q_t est la capacité d'adsorption à un instant t ; k_{ipd} correspond à la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ; et C est lié à l'épaisseur de la couche de diffusion.

Baparaï et al (2011) [35] signalent que si la courbe $Q_t = f(t^{1/2})$ encore appelé digramme de diffusion intra-particulaire est une seule droite passant par l'origine, le processus d'adsorption est contrôlé uniquement par la diffusion intra particulaire, alors que si les résultats correspondent à plusieurs droites, les étapes correspondantes influencent le processus d'adsorption qui se fait en plusieurs étapes. Ce modèle a été appliqué pour les différents cations métalliques en étudiant la relation Q_t en fonction de $t^{0,5}$ représentée dans la figure IV-7.

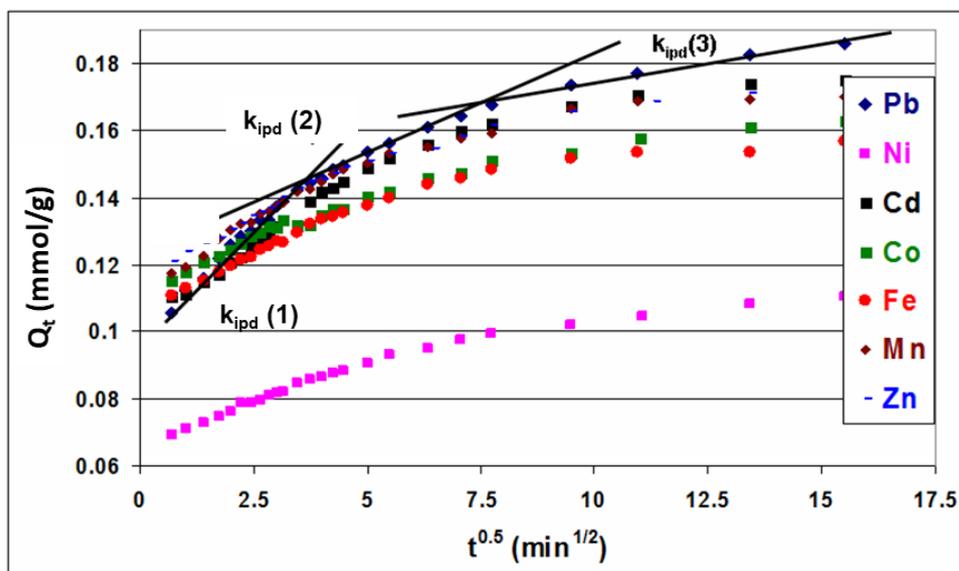


Figure IV-7: Représentation des diagrammes de diffusion intra-particulaire dans l'adsorption des cations métalliques sur la brique activée en zéolite.

Les courbes ou diagrammes de diffusion intra-particulaire tracés pour les métaux-cationiques (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+}) montrent une multi-linéarité en

trois étapes chacune pouvant dépendre de l'équation de diffusion intra-particulaire de Weber et Morris [6] (voir figure IV-7) et donc de trois constantes de vitesse de diffusion intra-particulaire correspondantes notées : $k_{ipd}(1)$, $k_{ipd}(2)$ et $k_{ipd}(3)$.

Les données des valeurs des constantes de vitesse de diffusion intra-particulaire et de la constante C liée à l'épaisseur de la DBL sont reportées dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Constantes de vitesse de diffusion intra-particulaire pour l'absorption de cations métalliques divalents sur la brique-zéolite à température ambiante.

Métaux cationiques	$K_{ipd}(1)$ g.mmol/min	C_1	R^2	$K_{ipd}(2)$ g.mmol/min	C_2	R^2	$K_{ipd}(3)$ g.mmol/min	C_3	R^2
Pb²⁺	0,0126	0,099	0,9886	0,0059	0,123	0,9888	0,0024	0,150	0,9812
Ni²⁺	0,0055	0,065	0,9939	0,0035	0,073	0,9912	0,0015	0,088	0,9945
Zn²⁺	0,0077	0,115	0,9956	0,0039	0,131	0,9732	0,0011	0,156	0,9290
Co²⁺	0,0072	0,110	0,9950	0,0042	0,118	0,9859	0,0015	0,140	0,9339
Cd²⁺	0,0104	0,099	0,9967	0,0052	0,122	0,9875	0,0013	0,156	0,9482
Fe²⁺	0,0093	0,089	0,9488	0,0036	0,115	0,9895	0,0015	0,132	0,9811
Mn²⁺	0,0083	0,112	0,9906	0,0034	0,134	0,9864	0,0003	0,165	0,9977

La réaction d'adsorption de l'ion cationique divalent à la surface de l'adsorbant peut se faire selon trois étapes :

- La première étape est due à l'adsorption sur la surface externe ou à l'adsorption instantanée avec une vitesse de diffusion, $K_{ipd}(1)$, (voir le tableau IV-2 et Fig. IV-6). Cette étape étant rapide, elle influence donc peu la cinétique totale. Il est à noter que l'ordre croissant des vitesses de diffusion dans la surface externe correspondant à une adsorption rapide : $K_{ipd}(1)$, est : $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$. Cet ordre est assez proche (inversion Fe^{2+} - Mn^{2+}) de celui obtenu avec les constantes cinétiques de pseudo-second ordre, k_2 (tableau IV-1).

- La deuxième étape a lieu lorsque la surface extérieure de la brique a atteint sa saturation et que les ions métalliques diffusent progressivement dans les pores / canaux des zéolites (Na-A/Na-P) entraînant une résistance à la diffusion qui augmente graduellement et donc une diminution de la vitesse de diffusion. La pente de la deuxième étape linéaire correspond donc à la constante de diffusion intra-particulaire, $K_{ipd}(2)$, et est inférieure à celle mesurée lors de la première étape, $k_{ipd}(1)$, (voir tableau

IV-3). La présence de deux étapes avec des pentes k_{ipd} (1) et k_{ipd} (2) montre que le processus est régi à la fois par la diffusion dans le film et par une diffusion intraparticulaire [36].

- La troisième étape est un régime stationnaire durant laquelle la vitesse de diffusion intraparticulaire diminue. Cette troisième étape présente une constante de diffusion k_{ipd} (3) significativement inférieure à celles de k_{ipd} (2) et de k_{ipd} (1).

La valeur de (C_2) , ordonnée à l'origine de la droite 2 où a lieu la diffusion intraparticulaire donne des informations sur l'épaisseur de la couche limite. Une valeur élevée suggère que l'épaisseur de la couche limite de diffusion augmente et joue donc un rôle clé comme étape limitante de la vitesse (Taha, 2016) [37]. Les valeurs de (C_2) varient selon $Mn^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+}$. Cette différence des valeurs de vitesse dans la couche de diffusion pour les différents ions métalliques étudiés pourrait résulter au moins en partie de la taille de l'ion hydraté rendant plus difficile leur diffusion dans les pores ou canaux des zéolites Na-A et Na-P. Ainsi les diamètres des ions métalliques hydratés sont : $\phi_{hyd}(Pb^{2+}) = 8,02 \text{ \AA} < \phi_{hyd}(Ni^{2+}) = 8,08 \text{ \AA} = \phi_{hyd}(Zn^{2+}) = 8,08 \text{ \AA} < \phi_{hyd}(Cd^{2+}) = 8,52 \text{ \AA} < \phi_{hyd}(Fe^{2+}) = 8,56 \text{ \AA}$. Rappelons que l'entrée dans la plus grande cage de la zéolite Na-A est un anneau à 8 chaînons de diamètre 4 Å et que la fenêtre d'entrée dans la cage sodalite à 6 chaînons a un diamètre de 2,5 Å.

Ces données montrent que d'autres paramètres sont nécessaires pour justifier ces résultats. Ainsi l'ordre des cinétiques d'adsorption des ions métalliques pourrait être la conséquence au moins de deux faits : le premier relatif à la dépendance de la période de diffusion rapide avec la vitesse $k_{ipd}(1)$ en raison des interactions électrostatiques et la seconde avec l'aptitude du métal hydraté à réduire ses molécules d'eau, ce phénomène dépendant de l'énergie d'hydratation comme il avait été suggéré dans la figure IV-4 (B).

IV-1.2. Etude thermodynamique du processus d'adsorption des métaux sur la brique recouverte de zéolites

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) de la réaction d'adsorption sont calculés en utilisant les équations de IV-13 et IV-15:

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{IV-13})$$

où K_D est le coefficient thermodynamique de distribution en (L/g), q_e représente la fraction de soluté adsorbée sur la brique-zéolite à l'équilibre en (mg/g) et C_e la concentration de soluté en solution à l'équilibre en (mg/L). Le coefficient de distribution K_D permet de calculer l'énergie libre de réaction à une température T donnée par l'équation IV-14.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (\text{IV-14})$$

Pour déterminer l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0) des réactions entre solutés étudiés et brique-zéolite, nous utilisons l'équation (IV-14).

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{IV-15})$$

K_D est calculée à différentes températures (293, 298, 303 et 308 K). Les valeurs des pentes et des points ordonnée-origine des droites d'équation $\ln(K_D) = f(1/T)$, permettent d'atteindre les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 (voir figure IV-8).

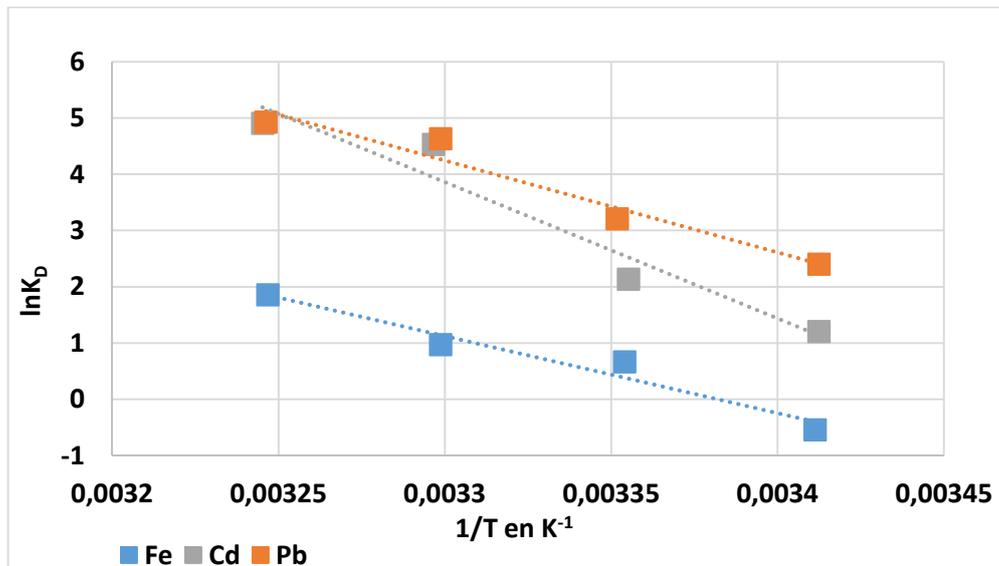


Figure IV-8 : Représentation de la variation de $\ln K_D$ en fonction de $1/T$ pour la détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH^0 et ΔS^0) de la réaction d'adsorption des métaux divalents (Pb^{2+} , Cd^{2+} et Fe^{2+}) sur la brique activée en zéolite.

Les paramètres thermodynamiques de la réaction d'adsorption des métaux sur la brique-zéolite, calculés à partir des différentes courbes sont rassemblés dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Les paramètres thermodynamiques de la réaction d'adsorption des métaux divalents sur la brique-zéolite à différentes températures.

Paramètres thermodynamiques pour brique traitée à 0,6N de NaOH						
métal	T (k)	K _D (qe/Ce)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)	R ²
Pb(II)	293	11,112	-5,87	135,66	0,483	0,9512
	298	24,845	-7,96			
	303	103,134	-11,68			
	308	138,663	-12,63			
Cd(II)	293	3,345	-2,94	201,45	0,697	0,9405
	298	8,476	-5,30			
	303	93,312	-11,43			
	308	135,433	-12,57			
Fe(II)	293	1,332	-0,70	76,23	0,262	0,9308
	298	1,951	-1,66			
	303	2,658	-2,46			
	308	6,447	-4,77			

Les valeurs des paramètres thermodynamiques consignées dans le tableau ci-dessus, permettent d'apprécier la faisabilité thermodynamique de la réaction d'adsorption. On observe que pour les trois métaux étudiés, les valeurs de l'énergie libre ΔG° restent négatives à toutes les températures et diminuent quand la température augmente indiquant d'une part la faisabilité de la réaction et d'autre part un processus d'adsorption spontané qui devient de plus en plus favorable quand la température augmente dû principalement à la physisorption plutôt qu'à la chimisorption. On rappelle que la physisorption, due essentiellement aux forces de Van Der Waals, ne modifie pas la nature de l'adsorbat. Par contre, dans le cas de la chimisorption des liaisons covalentes et parfois ioniques apparaissent entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. La chimisorption est, en général, un phénomène plus lent et plus exothermique que la physisorption. Notons que Özcan et al., 2006 [38] et Jaycock et al., 1971 [39] ont montré que la variation d'énergie libre d'un système liquide-solide est estimée entre -20 et 0 kJ/mol dans le cas de la physisorption, et varie de -80 à -400 kJ/mol dans le cas de la chimisorption. Les valeurs d'énergie libre de Gibbs ΔG° des processus d'adsorption

obtenues varient de -0,70 à -12,63 kJ/mol. Par conséquent, le mécanisme d'adsorption se fait plutôt par physisorption.

Les valeurs positives de l'enthalpie standard ΔH° augmentent avec la température et varient de 76,23 à 201,45 kJ/mol, indiquant un processus d'adsorption endothermique. Selon Taha 2016 [37], l'explication possible à cette enthalpie positive est que les ions dissous et hydratés perdent une partie de leurs molécules d'eau avant d'être adsorbés.

Quant aux valeurs positives de ΔS° (voir Tableau IV-3), elles indiquent une augmentation du degré de liberté de l'adsorbat lors de son adsorption à l'interface solide-liquide suite à des modifications structurales. L'élévation d'entropie est supposée se produire selon Sheela et al., [40], lorsque les molécules d'eau des ions métalliques hydratés à la surface d'adsorbant ont été libérées au cours de la migration des solutés vers les sites de la brique-zéolite.

IV-2. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption permet d'étudier l'affinité des solutés à l'équilibre avec les sites actifs et de comprendre le mode d'interaction des métaux-brique zéolites lors de l'adsorption de ceux-ci. Les modèles mathématiques d'isotherme selon LANGMUIR et FREUNDLICH et le modèle isotherme DUBINNIN-RADUSHKEVICH (D-R) ont été appliqués à notre système pour évaluer la nature de la liaison entre les cations et la brique-zéolite.

IV-2.1. Modèle isotherme de LANGMUIR

L'isotherme de Langmuir permet de vérifier que les sites d'adsorption ont la même affinité avec les différents solutés et qu'un site d'adsorption n'affecte pas l'adsorption d'un autre site adjacent et de confirmer que la surface d'adsorption est homogène avec des sites actifs identiques et énergétiquement équivalents. L'expression mathématique utilisée pour ce modèle d'isotherme de Langmuir [41], est donnée par l'équation IV-16 :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{IV-16})$$

Où Q_e : est la quantité des ions métalliques adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ; C_e : est la concentration des ions métalliques dans la solution à l'équilibre en (mg/L) ; Q_{\max} : la fraction maximale des métaux cationiques adsorbés sur une monocouche de l'adsorbant (en mg/g) ; K_L : la constante d'adsorption de LANGMUIR liée à la température et à l'énergie d'adsorption en (L/mg).

Pour déterminer les valeurs de K_L et Q_{\max} , l'équation (IV-16) a été transformée selon l'équation IV-17 :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{K_L Q_{\max} C_e} \quad (\text{IV-17})$$

En traçant $\frac{1}{Q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ à partir des données expérimentales, si des droites sont obtenues on peut à partir des points ordonnée origine et des pentes, déduire les valeurs de K_L et Q_{\max} .

L'illustration des propriétés intrinsèques du modèle de Langmuir peut être exprimée au moyen de la constante R_L appelée paramètre d'équilibre de Langmuir ou facteur de séparation. La valeur R_L permet de prévoir si l'adsorption est favorable ou non, et peut être évaluée à partir de la relation IV-18 [42] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{IV-18})$$

K_L : est la constante d'adsorption de Langmuir (L/mg) ; C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

Dans le processus d'adsorption du modèle de Langmuir, il est habituel par de nombreux auteurs [38,39-42] à partir de la valeur de R_L de classer l'adsorption en :

- $R_L = 0$; Irréversible
- $R_L < 1$; Favorable
- $R_L = 1$; Linéaire
- $R_L > 1$; Défavorable

IV-2.2. Modèle isotherme de FREUNDLICH

Le modèle d'isotherme de Freundlich est une isotherme empirique. Contrairement au modèle d'isotherme de Langmuir qui suppose une surface homogène (monocouche), celui de Freundlich considère qu'il y a plusieurs types de sites d'adsorption d'énergies différentes. Son expression mathématique (Freundlich, 1906) [43] est donnée par l'équation IV-19 :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{IV-19})$$

où K_F est la constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption et n la constante d'intensité d'adsorption de l'adsorbant, encore appelée le coefficient de Freundlich.

Sa forme linéaire s'exprime selon l'équation IV-20 :

$$nQ_e = LnK_F + \left(\frac{1}{n}\right)LnC_e \quad (\text{IV-20})$$

En traçant la droite LnQ_e en fonction LnC_e , les paramètres du modèle de Freundlich K_F et n peuvent être déduits à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites. A noter que C_e est souvent exprimée en mg.L^{-1} et Q_e en mg.g^{-1} .

Selon le modèle de Freundlich, la quantité adsorbée à l'équilibre s'exprime au travers de l'équation IV-21 :

$$K_F = \frac{Q_{\max}}{C_0^n} \quad (\text{IV-21})$$

Les paramètres K_F et n sont des constantes qui dépendent de la température. Le coefficient de Freundlich n , est toujours supérieur ou égal à 1. Plus n est grand, plus l'adsorption est efficace ; cependant si n est supérieur à 10 l'adsorption est irréversible [43].

IV-2.3. Expérimentation et interprétation des résultats

Les expériences d'isothermes d'adsorption ont été réalisées dans dix flacons de 100 mL et sous agitation lente. Chaque flacon contient 0,5 g de grains de brique dans lesquels ont été ajoutés 45 mL de solutions des différents métaux cationiques à des

concentrations variant de $5,71 \times 10^{-4}$ à $1,46 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ préparées à partir d'une eau milliQ. On rappelle que nous ne fixons ni le pH, ni la force ionique, ce qui compliquerait l'interprétation des phénomènes physico-chimiques existant à l'interface solide-liquide dans les eaux naturelles. Il est important que les eaux traitées en laboratoire soient peu chargées pour se rapprocher au mieux du cas des eaux naturelles (souterraines ou fluviales) des fleuves. Ces flacons ont été placés sur un agitateur mécanique orbital (Modèle: IKA Labortechnik KS 250 de base) et agités doucement à une vitesse de 120 tr/min. Les expériences d'isothermes d'adsorption ont duré une nuit bien que les études cinétiques avaient montré qu'un temps de réaction de 4 heures à une température de $17 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ était suffisant pour que le système atteigne l'équilibre thermodynamique. Après filtration les solutions récupérées ont été analysées par ICP-AES afin de déterminer les concentrations de cations restant en solution à l'équilibre.

Pour comprendre le mode d'interaction de la brique modifiée (zéolite Na-A et Na-P) par rapport à chacun des métaux étudiés et identifier le modèle mathématique auquel obéit cette sorption, les données expérimentales obtenues et analysées par les modèles d'isothermes Langmuir et de Freundlich sont représentés dans le tableau IV-5 et les figures IV-9 & IV-10.

Tableau IV-5 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'absorption des ions divalents sur la brique-zéolite à température ambiante.

Ions	isotherme de Langmuir				isotherme de Freundlich		
	Q_{\max} $\mu\text{mol.g}^{-1}$	K_L L.mg^{-1}	R_L	R^2	K_F mg.g^{-1}	n	R^2
Zn²⁺	67,03	0,359	0,03-0,08	0,9931	0,668	7,955	0,9937
Pb²⁺	101,82	0,181	0,02-0,03	0,9982	0,529	1,979	0,9917
Cd²⁺	85,38	0,196	0,03-0,06	0,9071	0,684	2,514	0,9771
Fe²⁺	67,87	0,697	0,02-0,04	0,9045	0,792	2,891	0,9127
Mn²⁺	62,48	1,354	0,02-0,04	0,9919	0,785	3,187	0,9838
Co²⁺	44,70	0,554	0,02-0,05	0,9785	0,815	7,930	0,9428
Ni²⁺	29,41	7,168	0,99-0,99	0,9445	0,859	8,237	0,9065

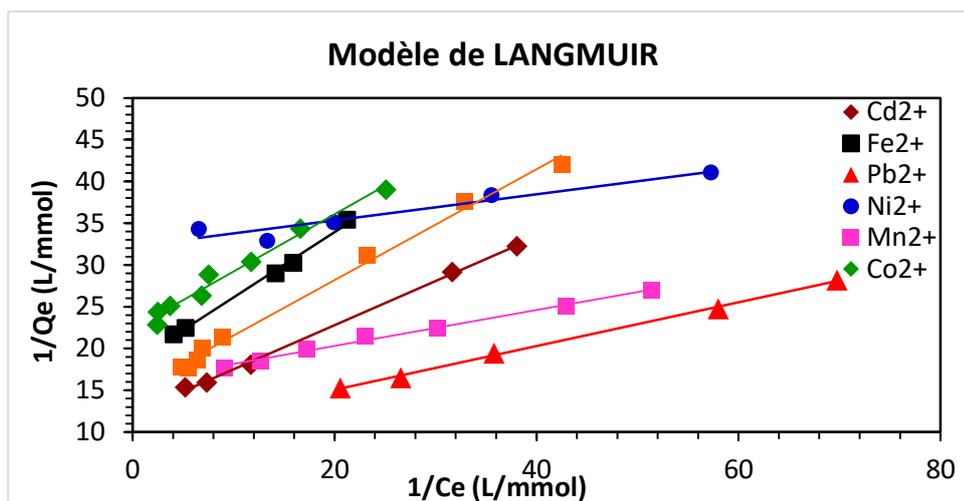


Figure IV-9: Isothermes d'adsorption de Langmuir à température ambiante pour des cations divalents sur la brique-zéolite.

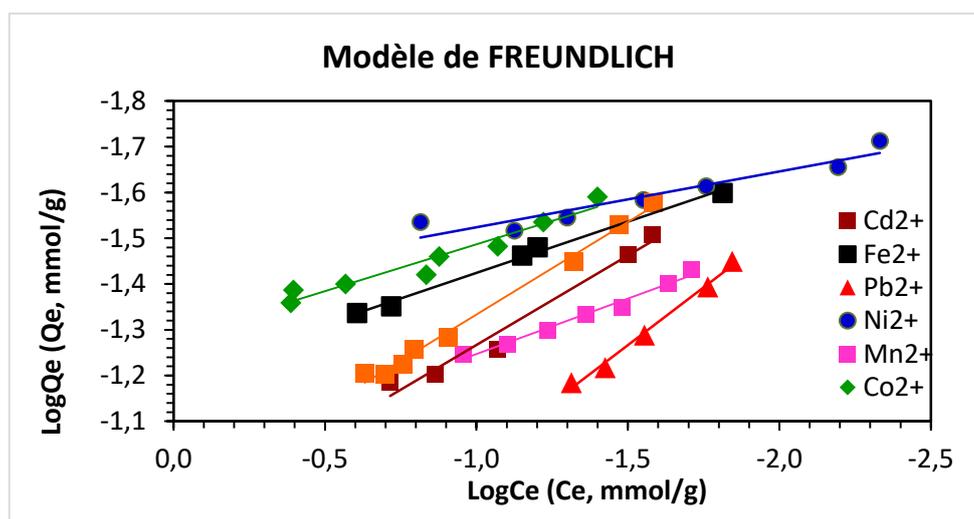


Figure IV-10: Isothermes d'adsorption de Freundlich à température ambiante pour des cations divalents sur la brique-zéolite.

Les coefficients de régression obtenus pour les modèles de Langmuir ($0,9045 \leq R^2 \leq 0,9982$) et de Freundlich ($0,9065 \leq R^2 \leq 0,9937$) ne permettent pas de trancher d'une façon sûre qu'elle est le modèle le plus représentatif, quoique les valeurs de R^2 seraient plus en faveur du modèle de Langmuir.

Les valeurs de paramètre de séparation de Langmuir R_L obtenues pour tous les métaux étudiés restent inférieures à 1 ($R_L < 1$) confirmant ainsi, une adsorption favorable suivant le modèle de Langmuir. Selon l'hypothèse du modèle de Langmuir, cela indique que l'adsorption des métaux se fait en monocouche sur une surface quasi homogène de la brique-zéolite.

La capacité d'adsorption maximale Q_{max} de la brique-zéolite obtenue à partir de modèle de Langmuir varie de 29 à 102 $\mu\text{mol/g}$ et suit l'ordre d'adsorption suivant : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Cet ordre est voisin de celui obtenu par l'étude cinétique $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \approx \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ à l'exception d'une inversion entre Fe^{2+} et Mn^{2+} (voir IV-1.1).

Les valeurs de coefficient de Freundlich n obtenues varient de 1,98 à 8,24. Ces valeurs sont comprises dans la limite de l'intervalle $1 < n < 10$ qui confirme que la réaction est bien une adsorption.

Nous avons également comparé nos résultats avec ceux obtenus par différents auteurs utilisant divers types de zéolites. Ainsi Choi et al [44], en utilisant la zéolite modifiée par du magnésium, observent aussi que l'adsorption des sels de plomb est supérieure à celle du cadmium, alors que Visa [45] et Qiu [24] en utilisant des zéolites obtenues à partir de cendres volantes observent une capacité d'adsorption différente qui s'établit dans l'ordre suivant : $\text{Cd}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$. Plusieurs travaux [8, 9, 46-47] signalent que les différences observées dans les capacités d'adsorption des matériaux zéolitiques envers les cations métalliques étaient liées aux caractéristiques thermodynamiques et physiques de ces ions.

Les paramètres d'équilibre de de Langmuir (K_L) calculés pour tous les cations métalliques étudiés varient entre 0,02 et 0,99 (voir le tableau IV-5) suggérant ainsi que les processus d'adsorption des ions métalliques par la brique-zéolite étaient favorables. Quant aux constantes de Freundlich les valeurs de n comprises entre 1 et 10 (valeurs exactes $1,98 \leq n \leq 8,24$) indiquent que le processus est une adsorption.

IV-2.4. Modèle isotherme de DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (cité par KENNEDY et al., 2007 [48]) ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Il a été utilisé pour décrire l'adsorption de métaux dans les minéraux argileux. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores.

La forme linéaire de l'isotherme Dubinin Radushkevich est donnée par l'équation IV-22:

$$\ln Q_e = \ln Q_{D-R} - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (\text{IV-22})$$

Où Q_e est la quantité d'ions métalliques adsorbés par unité de masse et Q_{D-R} est la quantité maximale des espèces ioniques adsorbées par unité de masse d'adsorbant (c'est-à-dire le nombre maximal de sites utilisables) ; β la constante d'isotherme de D-R qui est liée à l'énergie libre moyenne d'adsorption par mole de l'adsorbât ($\text{mol}^2\text{J}^{-2}$) et ε le potentiel de Polanyi qui est défini selon l'équation IV-23 [49-50] :

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{IV-23})$$

où C_e est la concentration à l'équilibre de l'adsorbât dans la solution (g.g^{-1}) ; R , la constante de gaz parfait ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et T , la température absolue (en K).

La variation de l'énergie libre d'adsorption qui est impliquée pour le transfert d'une mole d'ions métalliques de la solution à la surface des zéolites NaA et NaP de la brique a été évaluée à partir de la valeur β en utilisant l'équation IV-24 [49] :

$$E_{D-R} = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (\text{IV-24})$$

Les courbes $\ln(Q_e)$ en fonction de ε^2 pour l'adsorption des différents métaux sont données dans la figure IV-11. Les paramètres D-R sont calculés à partir de la pente des courbes et rassemblés dans le tableau IV-6.

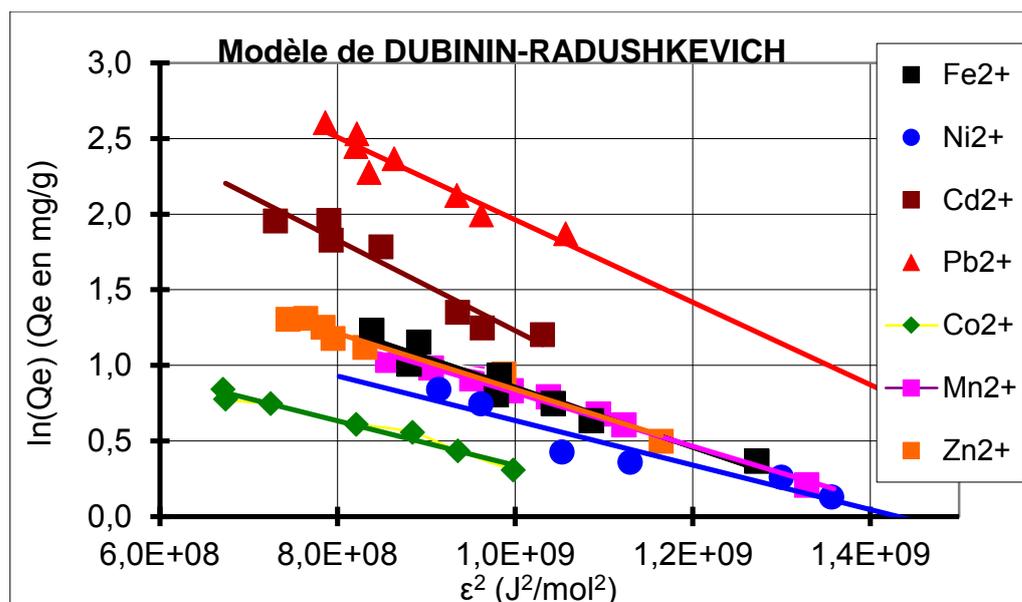


Figure IV-11 : Isothermes d'adsorption de Dubinin-Radushkevich à température ambiante pour des cations bivalents sur la brique modifiée en zéolite

Au vu des résultats, le modèle du Dubinin-Radushkevich semble moins représentatif de la réaction d'adsorption des métaux étudiés que ceux de Langmuir et de Freundlich, en raison de coefficients de régression un peu plus faibles ($0,9002 \leq R^2 \leq 0,9899$, voir tableau IV-6). Il faut noter que le processus d'adsorption de Dubinin-Radushkevich prend en compte l'hétérogénéité énergétique de l'adsorbant. Le remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable [51].

Tableau IV-6 : Paramètres déterminés à partir du modèle de Dubini-Radushkevich

cations métalliques	Q_{D-R} (mg.g ⁻¹)	β (mol ² .J ⁻²)	E_{D-R} (kJ.mol ⁻¹)	R^2
Cd ²⁺	64,37	-2,98.10 ⁻⁹	13,13	0,9314
Co ²⁺	6,12	-1,47.10 ⁻⁹	18,43	0,9747
Fe ²⁺	16,88	-1,97.10 ⁻⁹	15,92	0,9418
Mn ²⁺	13,33	-1,77.10 ⁻⁹	16,80	0,9899
Ni ²⁺	8,23	-1,47.10 ⁻⁹	18,42	0,9002
Pb ²⁺	109,17	-2,73.10 ⁻⁹	13,54	0,9177
Zn ²⁺	14,82	-1,86.10 ⁻⁹	16,42	0,9762

La capacité d'adsorption des métaux Q_{max} à partir de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich présente des valeurs légèrement plus faibles que celles obtenues à partir de l'isotherme de Langmuir et diminue dans l'ordre suivant : $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{2+}$

$> \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ en accord (excepté pour le cobalt) avec l'ordre des quantités maximales adsorbées Q_{max} obtenues par le modèle de Langmuir. Cette différence pourrait s'expliquer pour le nickel, dont la droite représentée dans la figure IV-8 a le plus faible coefficient de corrélation, tout en étant néanmoins au dessus de la droite correspondante au cobalt.

Les valeurs de l'énergie d'adsorption des métaux étudiés varient de 13,1 à 18,4 et sont caractéristiques des réactions d'échange d'ions (8 à 16 KJ.mol^{-1}) [48]. Les énergies trouvées varient dans le même sens que Q_{max} excepté Cd^{2+} qui précède Pb^{2+} : $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \approx \text{Co}^{2+}$. Il est intéressant de noter que les énergies d'adsorption des échantillons riches en sodium sont souvent plus élevées que celles des échantillons naturels. Erlem et al (2004) [45], utilisent le modèle D-R dans l'étude de l'adsorption de métaux sur la zéolite naturelle clinoptilolite. L'ordre des capacités d'adsorption est différent ($\text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$) et les énergies sont respectivement 11,03 ; 9,77 et 8,81 kJ.mol^{-1} donc légèrement plus faibles. Ils concluent aussi que ces énergies correspondent à des réactions d'échange d'ions.

Pour confirmer ce résultat, les réactions d'échange $\text{Na}^+/\text{Me}^{2+}$ ont été mises en évidence par des analyses chimiques des solutions récupérées à partir des expériences cinétiques. Ainsi, nous avons tracé la quantité molaire de Na^+ (Q_{Na^+}) libérée lors des expériences de cinétique avec les différents métaux en fonction de la quantité molaire de métal adsorbé ($Q_{\text{Me}^{2+}}$) sur la brique-zéolite (voir figure IV-12).

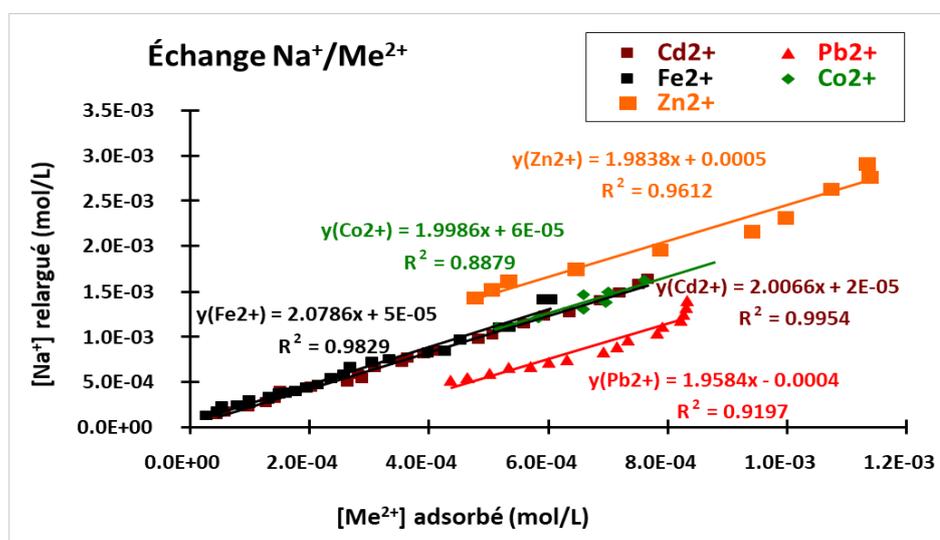


Figure IV-12 : Echange ionique entre Na^+ et Me^{2+} sur la brique modifiée en zéolite.

Différentes droites ont été obtenues à partir des tracés de Q_{Na^+} en fonction $Q_{Me^{2+}}$. Les pentes correspondant aux rapports molaires $[Na^+]_{libérés}/[Me^{2+}]_{adsorbés}$ se sont avérées être proches de 2. Cette remarque montre que la réaction inter-faciale entre des sites chargés négativement ($>Al-O^-$ et $>Si-O^-$) à la surface de la brique et du métal cationique hydraté dans la solution aqueuse se fait selon la réaction chimique suivante :



Nous avons comparé les valeurs de capacités maximales d'adsorption des métaux sur la brique recouverte de zéolite avec celles recouverte de ferrihydrite et d'autres adsorbants cités dans la littérature (voir le tableau III-5). Toutefois, il convient de noter qu'en raison des conditions expérimentales appliquées (taille des particules par exemple) la comparaison directe avec d'autres données publiées doit être prise avec précaution.

Tableau IV-7 : Comparaison des capacités d'adsorption de la brique avec celles reportées dans la littérature pour les zéolites

Adsorbants	Supports solides	Cations adsorbés	Capacités d'adsorption mmol/g	Références
Ferrihydrite	Brique cuite activée	Fe eau Bangui Ca, Cd, Cu, Mg, Pb, Zn	Fe ²⁺ (0,015) Ca ²⁺ (0,037); Cd ²⁺ (0,024); Cu ²⁺ (0,100); Mg ²⁺ (0,022); Pb ²⁺ (0,037); Zn ²⁺ (0,079)	[51]
Zéolite (Na-A et Na-P)	Brique cuite activée	Fe, Cd, Pb, Zn, Mn, Co, Ni	Fe ²⁺ (0,068); Cd ²⁺ (0,085) Pb ²⁺ (0,101); Zn ²⁺ (0,067) Mn ²⁺ (0,062); Co ²⁺ (0,044); Ni ²⁺ (0,029)	Cette étude [52]
Zéolite clinoptilolite et mordénite	zeolite naturelle (roche volcanique)	Fe, Cu, Ni Co	Fe ²⁺ (0,021); Cu ²⁺ (0,023) Co ²⁺ (0,011); Ni ²⁺ (0,020)	[53]
Zéolite	ZAF : kaolin fusionné avec NaOH avant traitement hydrothermal ZAC : kaolin calciné puis mélangé au NaOH	Fe	Fe ²⁺ (0,100) Fe ²⁺ (0,076)	[54]
Zéolite	Clinoptilolite naturelle Clinoptilolite transformée en Na-P Clinoptilolite transformée en Na-Y	NH ₄	NH ₄ ⁺ (1,204) NH ₄ ⁺ (3,578) NH ₄ ⁺ (2,750)	[55]
Zéolite LTA et FAU	Zéolite CLTA (synthétisée en absence de matières organiques) Zéolite MLTA-P (synthétisée en présence de divers acides aminés)	Pb, Cu, Ni	Pb ²⁺ (2,413); Cu ²⁺ (2,519); Ni ²⁺ (0,919) Pb ²⁺ (2,481); Cu ²⁺ (2,680); Ni ²⁺ (1,687)	[10]
Zéolite	Zéolite nano-NaX synthétisée	Pb, Cu, Co	Pb ²⁺ (2,228); Cu ²⁺ (2,282); Co ²⁺ (2,127)	[56]

Globalement, nous pouvons remarquer que la brique cuite recouverte de zéolite utilisée dans ce travail possède de meilleures caractéristiques d'adsorption que celle recouverte de ferrihydrite et du tuf (roche volcanique) de zéolite naturelle (voir le tableau IV-7). Contrairement à certains résultats (tableau IV-7), les valeurs de Q_{\max} sont supérieures à celles obtenues dans ce travail, signifiant que la nature et les principales compositions du matériau jouent un rôle important dans la synthèse de zéolite.

Toutefois, notons que les valeurs de capacités maximales d'adsorption des métaux sur les différents adsorbants ci-dessus comparés dépendent de nombreux paramètres contrôlant l'adsorption dont la constante d'équilibre de la réaction d'échange ionique. Ainsi, dans les paragraphes suivants la détermination des constantes d'équilibres entre les briques activées et les métaux en solution aqueuse a été abordée pour bien décrire les équilibres.

IV-2.5. Etude des équilibres d'échange ionique entre les briques activées et les solutions de cations

Le but de cette section est d'étudier les constantes d'équilibre entre les briques activées et les solutions de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} et Ni^{2+} en méthode « batch ». Nous avons limité l'étude à 4 métaux qui ont généralement des propriétés différentes. Cette démarche ne peut évidemment pas déterminer la capacité maximale de l'échantillon, mais permet de décrire les équilibres observés, la capacité pour une concentration donnée du soluté, les isothermes d'échanges d'ions et les coefficients de sélectivité. L'avancement d'une réaction d'échange d'ions est détectable à partir des isothermes. Ces derniers sont très utiles pour la détermination des paramètres clés des réactions d'échange en particulier les coefficients de sélectivité [57]. En général, l'isotherme d'un échange d'ions binaires (ex : A^+ et B^+) représente l'équilibre de distribution des ions échangés entre le solide et la solution et très souvent l'isotherme est présenté sous la forme $[\tilde{A}^+] = f([A^+])$ où $[\tilde{A}^+]$ est la concentration de l'ion dans l'échangeur (en mg/g ou milliéquivalent/g) et $[A^+]$ la concentration en solution (mol/L).

Au lieu d'utiliser les concentrations, on utilise plus souvent les fractions molaires ou fractions équivalentes $\hat{E}_A = f(E_A)$ où \hat{E}_A et E_A sont respectivement les fractions molaires de A dans la brique et dans la solution. Les fractions molaires des cations dans la zéolite

et dans la solution ont été calculées à partir des concentrations dans le solide et la solution et sont représentées selon les formules IV-26 et IV-27 :

$$\hat{E}_{Me^{2+}} = \frac{[Me^{2+}]}{2[Na^+] + [Me^{2+}]} \quad \text{et} \quad \hat{E}_{Na^+} = \frac{2[Na^+]}{2[Na^+] + [Me^{2+}]} \quad (\text{IV-26})$$

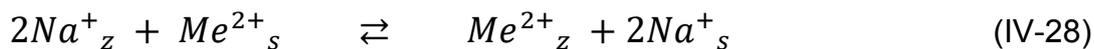
Les fractions molaires en solution à partir des concentrations dans les solutions en équilibre.

$$E_{Me^{2+}} = \frac{(Me^{2+})}{2(Na^+) + (Me^{2+})} \quad \text{et} \quad E_{Na^+} = \frac{2(Na^+)}{2(Na^+) + (Me^{2+})} \quad (\text{IV-27})$$

Les [] et () représentent respectivement les concentrations particulières dans la zéolite et dans la phase liquide.

Les isothermes donnent immédiatement un aperçu sur l'attraction de l'échangeur pour l'ion échangé.

L'équilibre d'échange d'ions s'écrit selon l'équation IV-28:



où Me^{2+}_s et Me^{2+}_z sont respectivement les concentrations de Me^{2+} dans la solution et la zéolite.

La constante d'équilibre est $ka = \frac{[aMe^{2+}] \times (aNa^+)^2}{(aMe^{2+}) \times [aNa^+]^2} \quad (\text{IV-29})$

La constante peut également être écrite à partir des fractions molaires selon l'équation IV-30.

$$ka = \frac{[\hat{E}Me^{2+}] \times (ENa^+)^2}{(EMe^{2+}) \times [\hat{E}Na^+]^2} \Gamma F = kc F \quad (\text{IV-30})$$

k_c est appelé coefficient de Kielland et Γ = rapport des coefficients d'activité en solution de $(\gamma_{Na^+})^2 / \gamma_{Me^{2+}}$. Les coefficients d'activité sont calculés à partir de la formule de Debye Hückel ; F est le rapport des coefficients d'activité dans la phase solide. Pour des composés simples et purs, le coefficient de sélectivité de Kielland (ka) (Eqn IV-31) permet de calculer la constante thermodynamique à partir de l'équation IV-31 :

$$\ln ka = (2 - 1) + \int_0^1 \ln kc d [\hat{E}Me^{2+}] + \Delta \quad (\text{IV-31})$$

L'expression (2-1) correspond à la différence des charges de l'ion métallique et de l'ion sodium.

Plusieurs travaux ont calculé le terme Δ qui dépend en partie de la teneur en eau dans la zéolite contenant soit Na^+ , soit Me^{2+} , soit le mélange Na^+ et Me^{2+} . Ainsi Barrer et al [58] ont calculé à partir des travaux de Gaines et al. [59] la valeur de Δ dans l'échange entre Na^+ et Ca^{2+} dans la zéolite Na-A pure. Pour des concentrations $[\text{Na}^+] = \frac{1}{2} [\text{Ca}^{2+}] = 0,1\text{M}$; $\Delta = 0,00164$, négligeable devant 1. Ainsi, la plupart des auteurs négligent très souvent Δ dans la détermination des constantes thermodynamiques lors d'une réaction d'échange d'ions ce qui a été fait également dans cette thèse.

L'enthalpie libre standard d'échange de Gibbs peut être calculée selon l'équation IV-32:

$$\Delta G^\circ = -\frac{RT}{(2 \times 1)} \ln ka \quad (\text{IV-32})$$

L'expression (2x1) correspond au produit des charges de l'ion métallique et de l'ion sodium.

Les isothermes d'équilibre d'adsorption ont été déterminés en réalisant une série d'échantillons de 50 mL de solution contenant 0,5g de zéolite et différents rapports de concentrations de nitrate de sodium d'une part et de nitrate du cation étudié d'autre part tels que $2 (\text{Na}^+) + (\text{Me}^{2+}) = 0,01 \text{ M}$. Les suspensions sont agitées durant 24 heures, puis filtrées et les ions Na^+ et Me^{2+} sont analysés par ICP-AES. L'étude cinétique a montré que ce temps est suffisant pour que l'équilibre soit atteint.

A partir des concentrations en Na^+ et Me^{2+} dans les différentes solutions, les fractions molaires de ces deux ions métalliques dans les solutions et les solides ont été calculées et ont permis le tracé des isothermes.

Les isothermes pour les différents cations métalliques sont représentées sur la figure IV-13 :

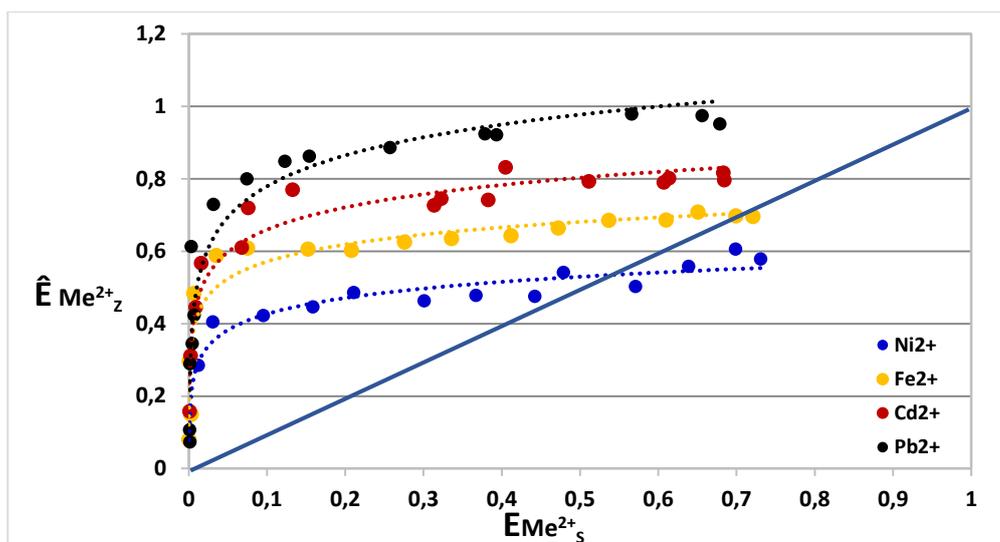


Figure IV-13 : Relation entre les fractions molaires des différents ions adsorbés dans la zéolite et dissous dans la solution.

Les métaux étudiés sont limités à une fraction molaire voisine de 0,75. En raison du sodium libéré, il n'est pas possible d'obtenir des valeurs supérieures qui auraient nécessité de travailler avec des teneurs beaucoup plus élevées en métaux ce qui ne permettait plus d'utiliser la formule simple de Debye Hückel pour le calcul des coefficients d'activité en solution.

Les isothermes ont une forme sigmoïde pour tous les métaux qui est souvent observée dans les réactions d'échange de cations inorganiques. On rappelle que sur la droite (0,0 ; 1,1) l'affinité de la zéolite est équivalente pour l'ion Na^+ et les ions M^{2+} . Les isothermes de la figure IV-13 sont de type I typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes. Les points expérimentaux au-dessus de la diagonale correspondent à des réactions d'échange pour des cations pénétrant dans la zéolite. Cette sélectivité est limitée pour les fractions molaires les plus élevées pour le fer et le nickel. Ainsi pour les fractions molaires en solution supérieures à 0,55 pour le nickel et 0,7 pour le fer, l'échange d'ions a atteint son maximum. Au contraire pour le cadmium et le plomb, l'échange continue d'avoir lieu ce qui indique que la zéolite a une autre famille de sites susceptible d'adsorber le cadmium et le plomb. On peut imaginer qu'après saturation d'une famille de sites, le plomb ou le cadmium peuvent occupés d'autres familles. Cette réversibilité croit selon l'ordre déjà observé dans la capacité d'adsorption déduite de l'étude cinétique $Ni^{2+} < Fe^{2+} < Cd^{2+} < Pb^{2+}$. Dans

la zéolite hydratée, les ions avec la plus grande densité de charge (donc les moins hydratés), interagissent plus fortement dans le réseau constitué d'atomes aluminium. Rappelons que les enthalpies d'hydratation diminuent dans le sens opposé à la réversibilité : Ni^{2+} (-2106 kJ/mol), Fe^{2+} (-1840 kJ/mol), Cd^{2+} (-1755kJ/mol) et Pb^{2+} (-1425kJ/mol). L'affinité de la zéolite pour les ions métalliques hydratés dépend donc de leur capacité à neutraliser la charge négative du réseau alumino-silicate [60]. Sherry [61] conclut qu'un échange partiel a lieu lorsque des ions métalliques se sont localisés dans des cages grandes et petites et que les ions hydratés lors de la pénétration ont une taille trop élevée pour diffuser dans les petites cages.

Pour tous les éléments, les valeurs de k_c (sont représentées en fonction de la fraction molaire de l'ion métallique dans la zéolite (Figures IV-14 à IV-17).

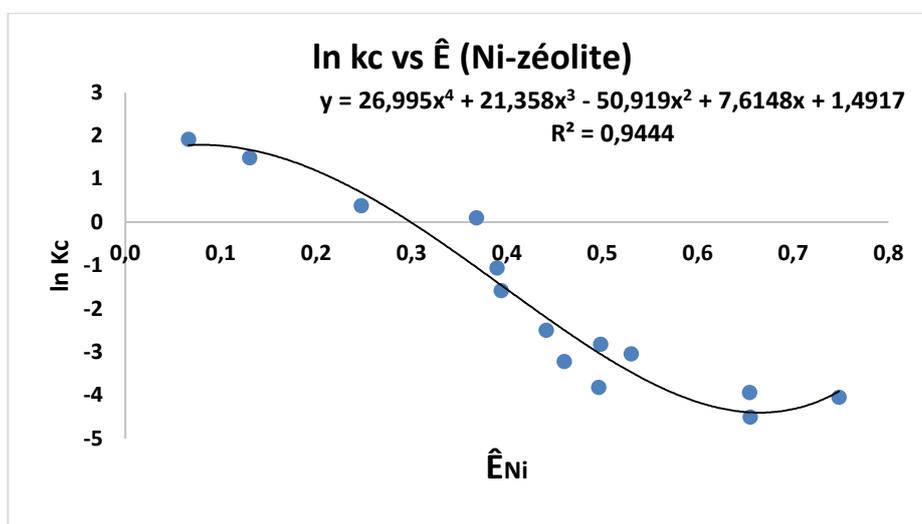


Figure IV-14 : Courbe de sélectivité de Kielland pour l'adsorption des ions Ni^{2+} .

Pour le nickel, la forme de la courbe obtenue est retrouvée dans de nombreux travaux bibliographiques. La constante diminue avec la quantité de métal adsorbé [62] et est inférieure à 0 pour une fraction molaire dans la zéolite comprise entre 0,3 et 0,4.

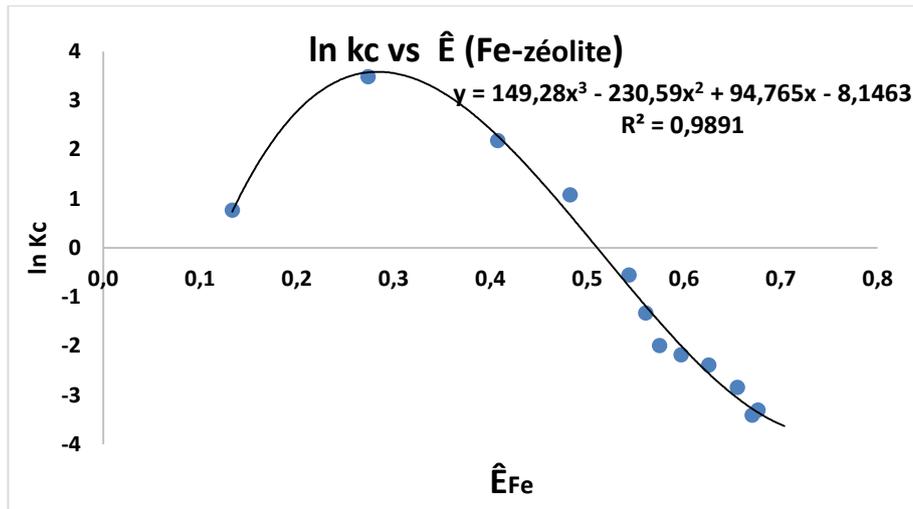


Figure IV-15 : Courbe de sélectivité de Kielland pour l'adsorption des ions Fe^{2+} .

Dans le cas des ions ferreux, on observe d'abord une augmentation de $\ln(kc)$ puis une courbe similaire obtenue avec le nickel (voir figure IV-14). Il serait nécessaire de mieux préciser la valeur du maximum en augmentant le nombre d'échantillons entre 0,1 et 0,4 de fraction molaire pour confirmer ce début de courbe. La valeur 0 du logarithme de la constante kc ($kc = 1$) a lieu à une valeur supérieure à celle obtenue avec le nickel, en accord avec les isothermes, ce qui confirme une plus grande capacité d'adsorption des ions ferreux.

Dans le cas du cadmium, la valeur de kc est voisine de 2 jusqu'à une valeur de $\hat{E}_{Cd} = 0,5$ (voir la figure IV-16).

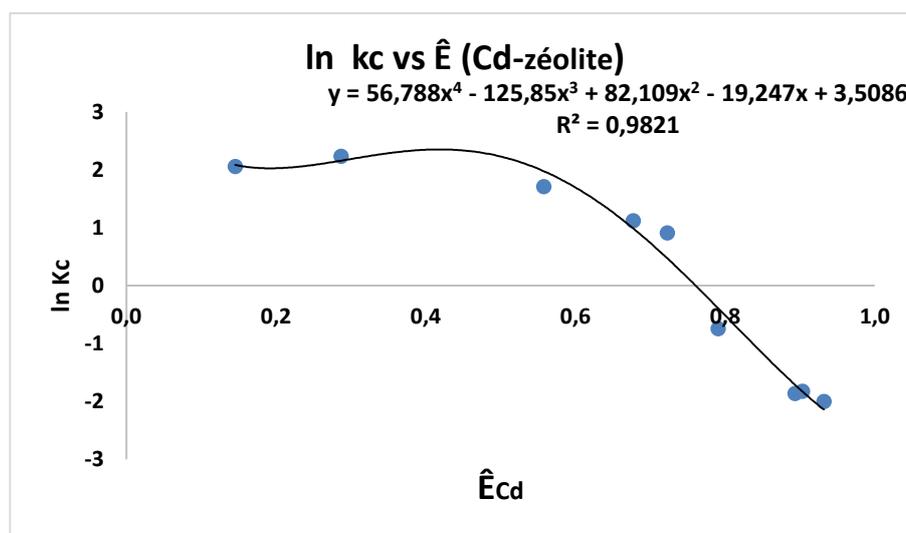


Figure IV-16 : Courbe de sélectivité de Kielland pour les ions Cd^{2+} .

On observe ensuite pour des valeurs supérieures, comme dans les cas précédents, une diminution de la constante. La valeur 0 a lieu pour une valeur plus élevée que pour le nickel (II) et le fer (II) donc en accord avec une capacité d'adsorption supérieure. Pour une fraction molaire de 0,8 la famille de sites se sature, d'où une diminution de la constante.

La courbe obtenue avec le plomb, a une allure différente. Quoique l'isotherme paraissait du type 1, on peut imaginer que s'il avait été possible de travailler avec des fractions molaires plus élevées, l'isotherme aurait été de type II, c'est-à-dire augmentant après une valeur de 0,7 – 0,8 comme la courbe IV-17. Les isothermes de type II, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

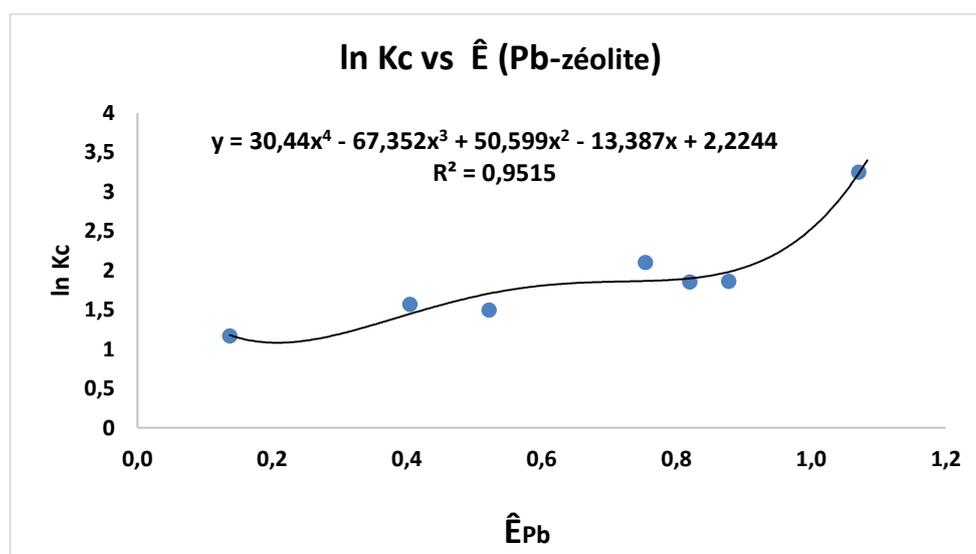


Figure IV-17 : Courbe de sélectivité de Kielland pour l'adsorption des ions Pb²⁺.

La courbe IV-16 croît avec la fraction molaire ce qui montre une meilleure sélectivité du plomb par rapport aux ions sodium pour des fractions élevées. On peut remarquer que la fraction molaire est systématiquement supérieure à 1, phénomène qui a déjà été observé par Barros et al (2004) [63], lors de la réaction d'échange entre Ca²⁺ et Na⁺ dans la zéolite Na-A et Shibata and Seff (1997) [64], dans l'échange entre Pb²⁺ et Na⁺ dans la zéolite X. Ces auteurs écartent l'hypothèse d'une erreur expérimentale et expliquent cette anomalie, non par une précipitation de l'hydroxyde mais par une

adsorption en multi-couches et donc en une augmentation de la monocouche qui devient de plus en plus dense et est responsable de la grande affinité de la zéolite vis-à-vis de ces ions. Pour une valeur supérieure à 0,8, les ions Pb^{2+} n'occuperaient pas une autre famille de sites, mais formeraient une multicouche. D'ailleurs un lavage très prolongé de la zéolite élimine une partie du plomb en excès.

Pour calculer la constante thermodynamique la relation de Kielland a été utilisée. L'intégrale $\int_0^1 \ln kc d [\hat{E}Me^{2+}]$ peut être calculée soit par intégration graphique [65], soit par la recherche d'une équation polynomiale établie à partir des valeurs $\ln kc$ en fonction de $\hat{E}Me^{2+}$. Cette équation a été calculée pour les 4 métaux et est indiquée dans chaque figure correspondante. Il suffit alors d'intégrer ce polynôme et de calculer la valeur de $\ln(ka)$. L'énergie standard de Gibbs ΔG° a été calculée selon l'équation (IV-32) et l'ensemble des valeurs pour chaque métal est reporté dans le tableau IV-8.

Tableau IV-8 : Constantes et énergies standards de Gibbs pour l'adsorption de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} et Ni^{2+} sur la brique-zéolite.

	Pb²⁺	Cd²⁺	Fe²⁺	Ni²⁺
Ln ka	2,65	2,15	0,69	0,06
ka	14,11	8,58	2,00	1,07
ΔG° (en kJ/equiv)	-3,28	-2,66	-0,86	-0,08

Les valeurs de ka augmentent avec la capacité d'adsorption déterminée précédemment. Toutes les énergies libres sont négatives, et montrent donc la spontanéité du processus d'échange et sont en accord avec l'ordre des capacités d'adsorption. La valeur de ΔG° plus négative pour le plomb, nickel et cadmium est en accord avec les données relevées dans la bibliographie (tableau IV-9).

Tableau IV-9 : Comparaison de l'énergie standard de Gibbs sur l'adsorption du plomb sur la brique-zéolite avec celles reportées dans la littérature pour des zéolites.

Supports (argiles)	Echange $2\text{Na}^+ \longrightarrow \text{Me}^{2+}$	ΔG° (kJ/equiv)	Références
clinoptilolite	Pb^{2+}	-3,81 à -1,82	[70]
		-1,82	[71]
		-3,48	[72]
		-0,2 à -1,04	[73]
Zéolite Y	Ni^{2+}	-4,19 34 KJ/mol	[74]
Zéolite recouverte d'hydroxydes doubles en couche en Zn	Cd^{2+}	2,28 KJ/mol	[75]

Dans le cas où la zéolite est placée dans une solution contenant plusieurs métaux, une compétition a lieu entre les différents éléments pour s'adsorber. Afin de confirmer cette hypothèse, l'étude a porté d'abord sur l'adsorption de la zéolite en présence de 2 métaux $\text{Ni}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$; $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$; $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$; $\text{Cd}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$; $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$; puis 3 métaux $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$; $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$.

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur de 100 mL en fixant la concentration initiale des différents ions métalliques à 0,054 mM à une température de 25°C et en présence de 0,5 g de brique traitée par NaOH 0,6M.

Dans le tableau IV-10 et la figure IV-18 sont présentées les capacités d'adsorption de la brique en présence d'1, 2 ou 3 ions métalliques.

Tableau IV-10 : Capacité d'adsorption des ions métalliques en interaction avec la brique activée en système binaire et tertiaire.

Adsorption d'ions métalliques seuls et en mélange	mM/g				$k_{\text{Me1}}/k_{\text{Me2}}$ calculé	$k_{\text{Me1}}/k_{\text{Me2}}$ expérimental
	Ni	Fe	Cd	Pb		
Ions seuls	0,111	0,156	0,175	0,186	-	-
$\text{Ni}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$	0,080			0,103	0,07	0,02
$\text{Ni}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$	0,082		0,100		0,13	0,33
$\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$	0,079	0,085			0,53	0,65
$\text{Cd}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$		0,090	0,103		4,29	3,68
$\text{Cd}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$			0,100	0,108	0,61	0,05
$\text{Ni}^{2+} + \text{Cd}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$	0,071		0,089	0,103	-	-
$\text{Ni}^{2+} + \text{Cd}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$	0,073	0,076	0,099		-	-

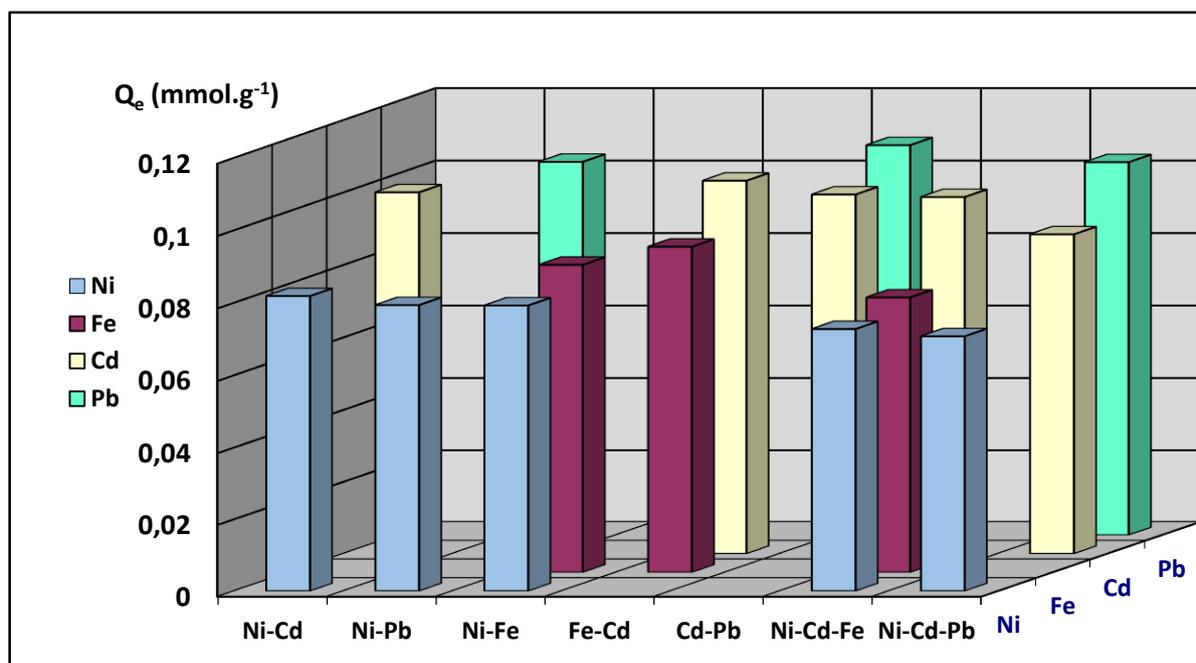


Figure IV-18 : Histogrammes des capacités d'adsorption de différents ions métalliques en système binaire et tertiaire.

On peut remarquer que :

- la concentration du plomb est peu influencée par la présence d'autres métaux. Le plomb est le métal le mieux retenu par cette zéolite, qu'il soit seul ou en présence d'autres ions tels le cadmium, le fer et le nickel ;
- si le cadmium est peu influencé par le fer et le nickel, la présence du plomb l'affecte ;
- La capacité du fer, réduite par rapport à celle du cadmium ou du plomb diminue de plus en présence du mélange Cd, Ni et se rapproche de celle du nickel ;
- La capacité d'adsorption du nickel dans un mélange binaire ou tertiaire est réduite par rapport à sa capacité quand il est seul en solution.

Dans le cas des mélanges binaires, il est possible de justifier les résultats à partir des constantes thermodynamiques calculées précédemment. Ainsi par exemple pour le cas des mélanges $\text{Ni}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$, l'équation IV-33 est vérifiée :

$$\begin{aligned}
 k_{\text{Ni}/\text{Pb}} &= k_{\text{NiNa}}/k_{\text{PbNa}} \\
 &= [(a_{\text{Ni}})_Z (a_{\text{Na}})_S^2] / [(a_{\text{Na}})_Z (a_{\text{Ni}})_S] \times [(a_{\text{Na}})_Z (a_{\text{Pb}})_S^2] / [(a_{\text{Pb}})_Z (a_{\text{Na}})_S] \\
 &= [(\hat{E}_{\text{Ni}})_Z (E_{\text{Na}})_S^2 \Gamma_{\text{Ni/Na}} F_{\text{Ni/Na}}] / [(\hat{E}_{\text{Na}})_Z (E_{\text{Ni}})_S] \\
 &\quad \times [(\hat{E}_{\text{Na}})_Z (E_{\text{Pb}})_S^2 \Gamma_{\text{Pb/Na}} F_{\text{Pb/Na}}] / [(\hat{E}_{\text{Pb}})_Z (E_{\text{Na}})_S]
 \end{aligned}$$

$$= [(a_{Ni})_{Ze}(a_{Pb})_S]/[(a_{Pb})_S(a_{Ni})_{Ze}] \quad (IV-33)$$

Si l'on admet que :

- les 2 cations métalliques dans la zéolite ont le même coefficient d'activité dans la zéolite ($F_{Ni/Na} = F_{Pb/Na}$) et en solution ($\Gamma_{Ni/Na} = \Gamma_{Pb/Na}$) ;
- le rapport des fractions molaires des 2 zéolites est égal au rapport des concentrations dans le solide; $\hat{E}_{Ni}/\hat{E}_{Pb} = [Ni^{2+}]/[Pb^{2+}]$
- le rapport des fractions molaires des ions en solution est égal au rapport des concentrations ;

On peut alors écrire l'équation IV-34.

$$k_{Ni}/k_{Pb} = [(Ni^{2+})_Z \times (Pb^{2+})_S]/[(Ni^{2+})_S \times (Pb^{2+})_Z] \quad (IV-34)$$

Dans le cas du mélange de 2 ions métalliques nous avons comparé dans le tableau IV-10 le rapport des constantes thermodynamiques ka des 2 ions concernés avec l'expression obtenue précédemment. Malgré l'hypothèse d'une égalité des coefficients d'activité dans la zéolite, excepté pour le mélange Cd-Pb les valeurs des rapports sont concordantes.

IV-2.6. Etude d'adsorption de l'Uranyle (UO_2^{2+}) sur la brique-zéolite

L'adsorption des ions uranyle UO_2^{2+} est un processus qui a récemment trouvé de nombreuses applications dans les traitements d'effluents générés par l'industrie nucléaire. La toxicité de ces déchets radioactifs représente un grand défi, car les effets négatifs sur la santé humaine et l'environnement sont très sérieux. Dans le Sud-est de la République Centrafricaine a été installée une société Uramin pour les recherches et l'exploitation du gisement d'uranium de Bakouma estimé à 32 000 tonnes. Ce minerai riche en uranium pourrait être une source de pollution dans l'avenir. Le problème de la contamination par l'uranium (VI) dans l'eau est grave en raison de sa toxicité chimique et surtout de sa radioactivité. À cet égard, de nombreux adsorbants ont été développés et proposés pour le traitement dans l'eau de ce polluant, comme les zéolites, la silice poreuse, le charbon actif, l'argile et résines.

Ce travail traite de l'utilisation de la brique-zéolite dans l'adsorption des ions d'uranium (VI) en solution. Les expériences ont été réalisées en batch et les paramètres d'adsorption ont été déterminés par la cinétique et l'isotherme de FREUNDLICH et LANGMUIR.

Mahfoud Barkat et al.,(2015) [66], ont montré que le pH a une influence sur l'adsorption d'uranyle et ont trouvé le pourcentage maximal d'adsorption de l'uranyle sur les zéolites 4Å à pH=2 et pour la zéolite P1 à pH=2,5. Selon ces auteurs, l'influence du pH est principalement due à l'hydrolyse de l'ion uranyle et des complexes qui se forment avec les espèces d'uranium (VI) avec l'augmentation du pH $[\text{UO}_2(\text{OH})^+]$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^{3+}$ et $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2$.

A cet effet, nous avons relevé dans la bibliographie un travail publié par Camacho (2010) [67] sur la spéciation de l'uranium (VI) à la concentration 10^{-3}M en solution aqueuse en fonction de pH. Notre étude a été menée à la concentration $4,8 \cdot 10^{-4}\text{M}$, très proche de la concentration précédente. Les différentes espèces présentes en solution en fonction du pH sont données dans la figure IV-19.

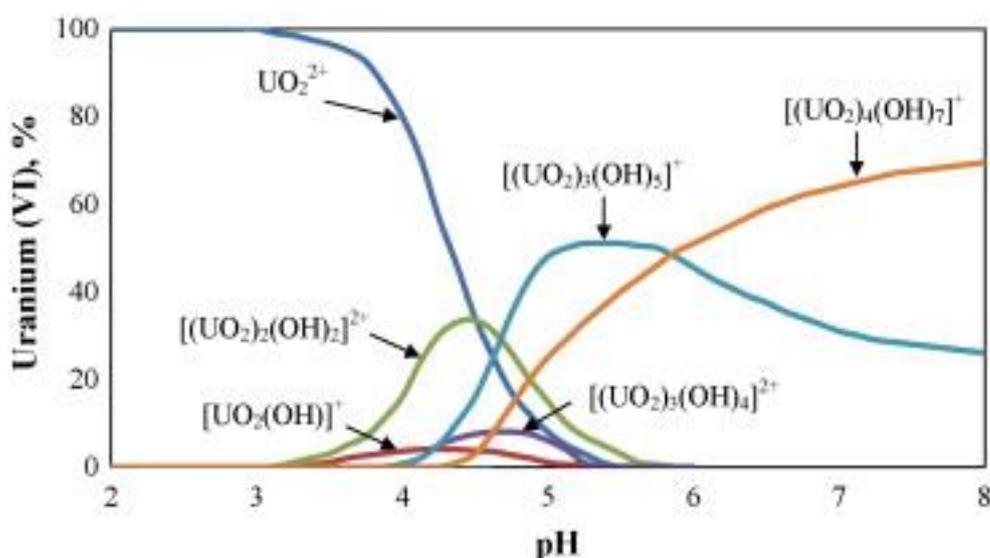


Figure IV-19 : Répartition en pourcentage des espèces d'uranium (VI) pour une concentration totale de 10^{-3}M (Camacho et al 2010 [67], adapté à celle de Misaelides et al [68]).

On peut remarquer que de pH 2 à 8 les espèces sont positives. Nous avons donc étudié l'adsorption de l'ion uranyle dans 100 mL de solution de concentration $4,8 \cdot 10^{-4}\text{M}$ et 0,5g de brique en faisant varier le pH de la solution par addition d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium.

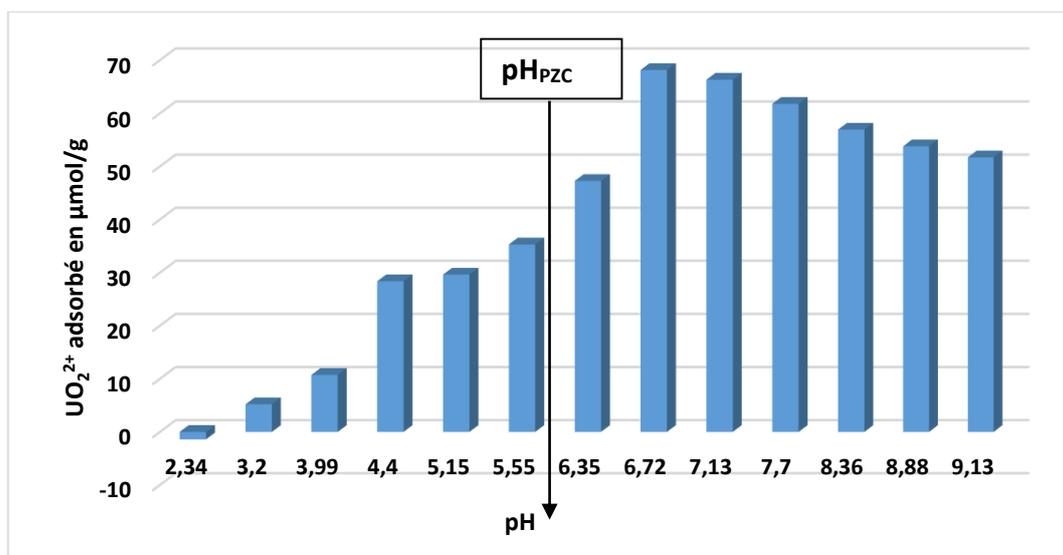


Figure IV-20 : Adsorption de l'uranium (VI) en fonction de pH.

D'après la figure IV-20, l'adsorption est maximale à $\text{pH} = 6,72$, légèrement supérieure à pH_{PZC} . Rappelons que pour $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PZC}}$ la charge est nulle et n'est négative que pour des valeurs légèrement supérieures.

L'adsorption de l'uranyle est donc facilitée par ses formes cationiques $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ et $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ pour des valeurs de pH supérieures à PZC ce qui favorise ainsi les attractions électrostatiques entre ces formes cationiques positives du métal et les charges négatives de la brique-zéolite.

Pour éviter des réactions de complexations avec les composés utilisés afin de maintenir le pH constant, nous avons préféré réaliser les expériences de cinétique, en n'utilisant que la brique et la solution d'uranium. Les expériences d'adsorption de l'uranium (VI) ont été réalisées en batch sur la brique-zéolite 0,6M. Les solutions sont préparées à partir de sel de nitrate d'uranyle ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$) de qualité analytique pour les études cinétique et isothermes.

IV-2.6.a. Cinétique d'adsorption de l'uranyle (UO_2^{2+})

La cinétique d'adsorption de l'uranyle (UO_2^{2+}) a été réalisée à 25°C et dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe IV-1.1.a. La concentration de la solution d'uranyle utilisée est de $4,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, le pH initial est égal à 4,51 et le pH

final 6,37. L'évolution de la quantité adsorbée sur le support en fonction de temps est représentée sur la figure IV-21.

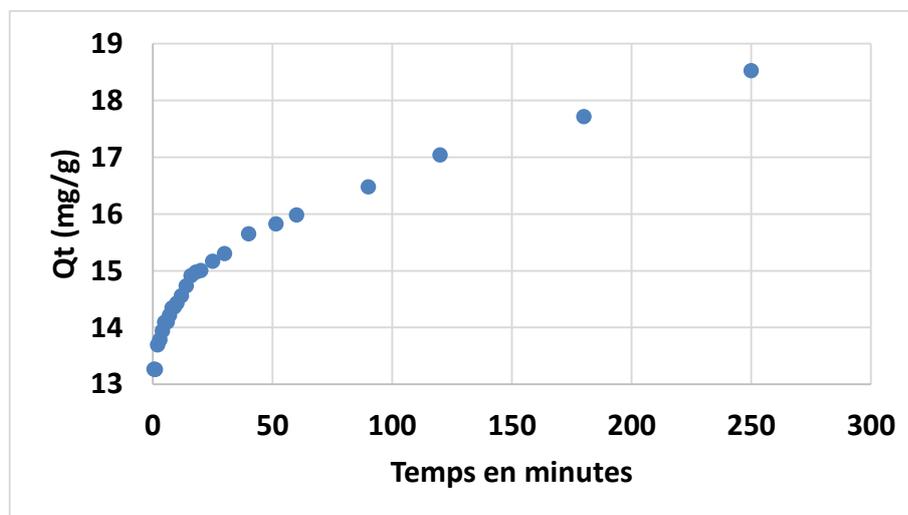


Figure IV-21 : Cinétique d'adsorption des ions UO_2^{2+} sur des grains de brique-zéolite en solution aqueuse à 25°C.

La cinétique d'adsorption de l'uranium (VI) sur la brique-zéolite se décompose en deux phases d'adsorption distinctes ; (i) une phase d'adsorption rapide au cours de laquelle l'uranium adsorbé a atteint une quantité Q_t (15 mg/g) au bout de $t = 30$ min ; puis (ii) une deuxième phase réactionnelle entre 120 et 250 min, avec une augmentation plus lente et linéaire. Les paramètres cinétiques optimaux d'adsorption de l'uranium sont consignés dans le tableau IV-11.

Tableau IV-11 : Paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour l'uranium à 298 K.

Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			
$Q_{\text{e calc.}}$	k_1	R^2	$Q_{\text{e exp.}}$	$Q_{\text{e calc.}}$	k_2	R^2
(mmol.g ⁻¹)	(min ⁻¹)		(mmol.g ⁻¹)	(mmol.g ⁻¹)	(mmol.g ⁻¹) min ⁻¹)	
0,0195	0,0097	0,9769	0,0788	0,0774	3,864	0,9974

Les résultats obtenus montrent que le modèle cinétique du pseudo-second ordre décrit également mieux l'adsorption de l'uranium avec la brique-zéolite ($R^2 = 0,9974$; $Q_{\text{e calc.}} \approx Q_{\text{e exp.}}$). Wang et al., [68] ont suggéré que l'adsorption d'uranium (VI) sur de l'argile modifiée suit mieux le modèle du pseudo-second ordre avec une interaction principalement électrostatique. On a donc les mêmes résultats qu'avec ceux obtenus avec les métaux cationiques (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} et Mn^{2+}), ceci dans les

mêmes conditions expérimentales. La quantité (Q_{eq}) adsorbée (expérimentale et calculée) de l'ion uranium sur les grains de brique activés (à 0,6M) à l'état d'équilibre est faible (0,077 mmol/g) par rapport à celle des autres métaux étudiés en raison certainement d'une concentration initiale utilisée deux fois plus faible que pour les autres métaux.

Ces études concordent très bien avec les études menées par d'autres chercheurs lors de l'étude de l'élimination d'U(VI) par différents adsorbants tels que le charbon actif [70], la zéolite modifiée à l'oxyde ferrique hydraté [71], les billes de chitosane tripolyphosphate [72], l'hématite [73] et la brique avec dépôt d'oxyhydroxyde de fer [74] qui ont rapporté que le pseudo-second ordre donnait un meilleur ajustement que le modèle cinétique pseudo-premier ordre.

IV-2.6.b. L'isotherme d'adsorption de l'uranyle (UO_2^{2+})

Les isothermes d'adsorption à l'équilibre sont importantes pour la détermination de la capacité d'adsorption d' UO_2^{2+} sur la brique zéolite et le type d'adsorption. Dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans les paragraphes IV-2.1 et IV-2.2, l'isotherme d'adsorption a été réalisée dans 12 flacons de 200mL, contenant 1g de brique recouverte de zéolite et 100mL de solution uranyle en faisant varier la concentration de $7,1 \cdot 10^{-4}$ à $2,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L sous agitation lente pendant une nuit à température ambiante. Les résultats d'adsorption d'uranium selon les deux modèles d'isotherme sont représentés dans la figure IV-22.

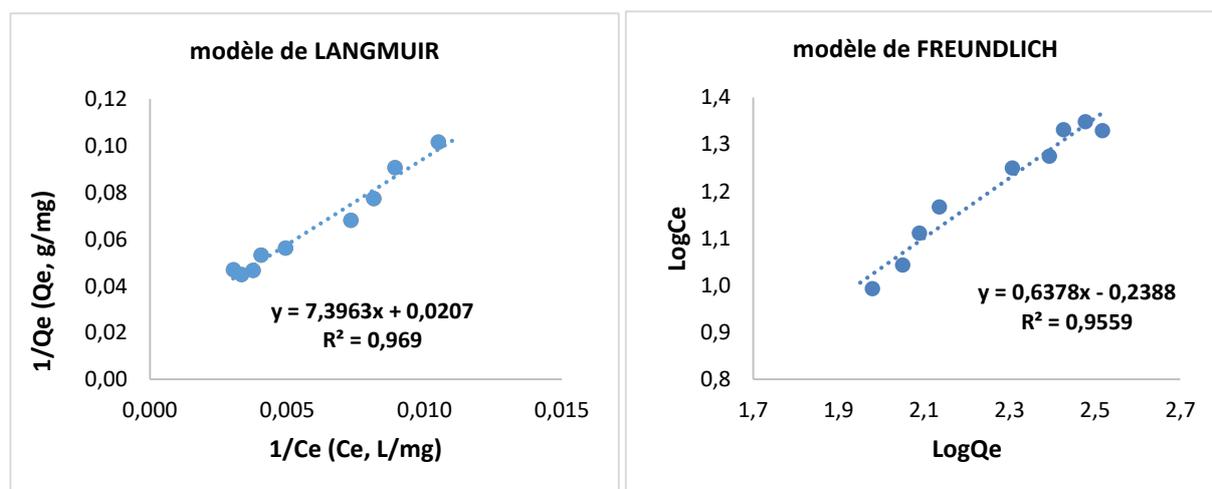


Figure IV-22 : Isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich à 298°C de l'uranyle sur la brique modifiée en zéolite.

Les données caractéristiques obtenues, concernant les modèles utilisés : constantes de Langmuir et Freundlich ainsi que la quantité maximale d'adsorption sont donnés dans le tableau IV-12.

Tableau IV-12 : Constantes de Langmuir et Freundlich obtenues à 298K pour l'adsorption de l'uranium (UO_2^{2+}) sur brique activée en zéolite par l'hydroxyde de sodium.

	Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich		
	Q _{max} μmol/g	b ou K _L L/mg	R _L	R ²	K _F mg/g	n	R ²
UO_2^{2+}	48,31	0,003	0,396 - 0,680	0,9690	0,7876	1,568	0,9559

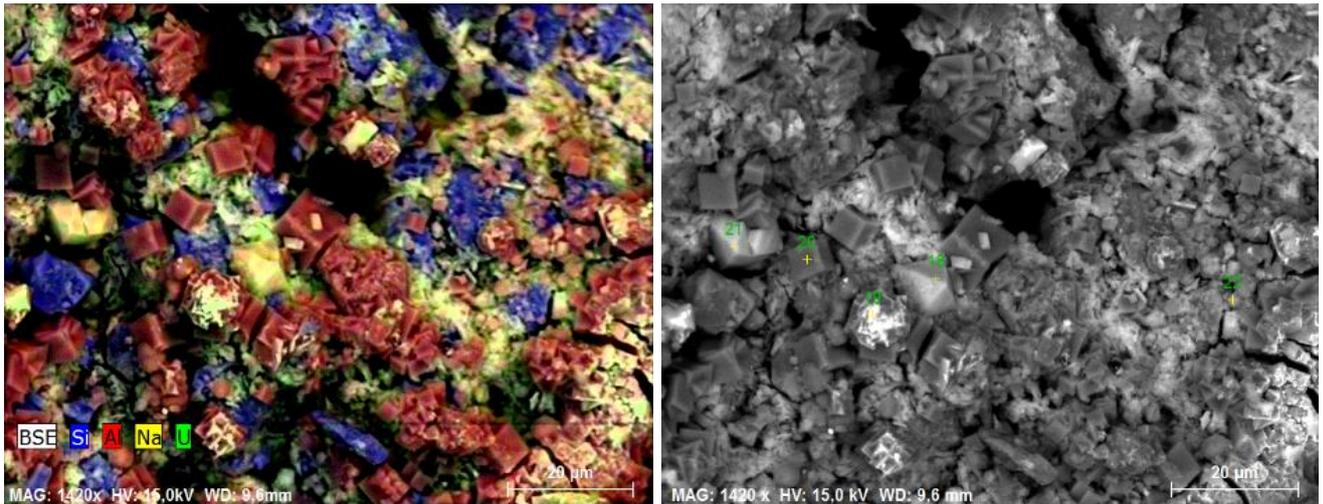
D'après ces données, il apparaît comme pour les autres métaux que les modèles de Langmuir et de Freundlich sont tous deux représentatifs aux résultats de nos expériences d'adsorption que celui de Freundlich ($R^2 > 0,95$). Cela implique que le processus d'adsorption se produit sur les sites actifs du matériau sans pouvoir confirmer sûre si le remplissage des sites actifs en mode monocouche ou multicouche.

La capacité d'adsorption maximale des ions uranyle (Q_{max}) obtenue à partir de l'isotherme de Langmuir est de 48,3 μmol/g alors que les résultats obtenus avec les autres métaux étaient : Pb^{2+} (101,82 μmol/g) > Cd^{2+} (85,38 μmol/g) > Fe^{2+} (67,87 μmol/g) ≈ Zn^{2+} (67,03 μmol/g) > Mn^{2+} (62,48 μmol/g) > Co^{2+} (44,7 μmol/g) > Ni^{2+} (29,41 μmol/g). Ainsi, la capacité d'adsorption en batch des ions UO_2^{2+} sur la brique zéolite se situe entre le cobalt et le manganèse.

Enfin, le facteur R_L de Langmuir calculé représente l'affinité entre le matériau et l'adsorbat. Il ressort de ces résultats que l'affinité est significative faisant référence au facteur R_L compris entre 0 et 1 suggérant que l'adsorption est favorisée.

La brique activée en zéolite, un adsorbant à coût faible, devrait donc pouvoir être utilisée en RCA si les gisements d'uranium sont un jour exploités.

Nous représentons sur la figure IV-23 la cartographie, l'image MEB et les analyses ponctuelles d'une partie d'un grain de brique-zéolite après adsorption de l'uranium.



	Na (At%)	Al (At%)	Si (At%)	U (At%)
Point 18	2,60	13,55	12,83	1,18
Point 19	1,06	14,10	15,01	2,01
Point 20	0,56	17,81	19,40	0,26
Point 21	2,88	12,95	13,64	1,32
Point 22	1,79	12,21	14,30	0,63

Figure IV-23 : Images MEB/EDS et analyse élémentaire de la surface des grains de brique-zéolite après adsorption d'Uranium.

On peut remarquer à partir des analyses ponctuelles que l'uranium est déposé sur des cristaux de zéolites dont les rapports Si/Al sont très proches. Si l'uranium est peu adsorbé sur le cristal cubique (point 20) on ne peut généraliser cette faible adsorption sur la zéolite A, cette remarque mériterait d'être confirmée.

IV-2.7. Application à l'élimination des polluants anioniques : Cas des ions (PO_4^{3-} et AsO_4^{3-})

Plusieurs sociétés étrangères, exploitent les gisements d'or en Centrafrique. On sait que dans de nombreux pays où est exploité l'or, le minerai est souvent associé à de l'arsenic. Comme pour l'uranium, l'élimination de l'arsenic pourrait se montrer importante pour le pays. La réaction avec le phosphate a été réalisée pour comparaison avec les arsénates. Ces ions négatifs devraient être adsorbés à des pH inférieur au PZC soit 5-6, valeur faible par rapport aux eaux dans l'environnement, nécessitant d'étudier l'influence du pH, ce qui confirmerait que l'importance de la valeur de pH_{PZC} pour l'étude d'adsorption est vérifiée.

Il est démontré dans le chapitre III, à travers la notion de pH_{PZC} , que le pH de la solution à traiter influence significativement la charge de surface du support. Lorsque le pH du mélange brique-solution est inférieur au pH_{PZC} du support, la charge de surface de la brique-zéolite devient majoritairement positive due aux fonctions ($\equiv S-OH_2^+$). Ainsi, l'adsorption des solutés portant une charge négative est donc favorisée. Dans cette étude, quelques essais d'adsorption des ions anioniques (phosphate, arséniate) ont été réalisés. Ces essais ont été effectués pour vérifier à partir des valeurs de PZC les hypothèses émises.

L'influence du pH sur l'adsorption des ions phosphates (PO_4^{3-}) et arséniate (AsO_4^{3-}) sur les grains de brique-zéolite est étudiée dans un ratio solide-liquide de 0,5g/100mL à une température de $20 \pm 1^\circ C$, un temps de contact d'une nuit et dans une gamme de pH variant de 1 à 9 (Figure IV-24). Le pH des solutions a été ajusté en utilisant les solutions de NaOH (10^{-1} ou $10^{-2}M$) et d'HCl ($10^{-2}M$). Les solutions de phosphates (97 ppm) et de l'arséniate (55 ppm) ont été préparées respectivement à partir de NaH_2PO_4 , H_2O et $HNa_2AsO_4 \cdot 7H_2O$ de qualité analytique. 100mL de chaque solution sont versés dans une série de flacons contenant 0,5g de grains de brique-zéolite. Les suspensions sont placées sur un agitateur mécanique orbital (Modèle : IKA Labortechnik KS250 de base) réglé à 120 tr/min. Après filtration, les concentrations résiduelles ont été déterminées par spectrométrie ICP-AES.

Notons que le pH de la solution aqueuse semble être un facteur important contrôlant le processus d'adsorption sur la brique-zéolite. La variation du pH des solutions, engendre la formation des complexes de différente spéciation. Dans ce contexte, la répartition des espèces des ions phosphates et celles des ions arséniate en solution en fonction du pH, a été déterminée au moyen du logiciel MINTEQ. La figure IV-24 montre les différentes formes du phosphate et d'arséniate en solution qui seront en interaction avec les sites actifs de la brique-zéolite.

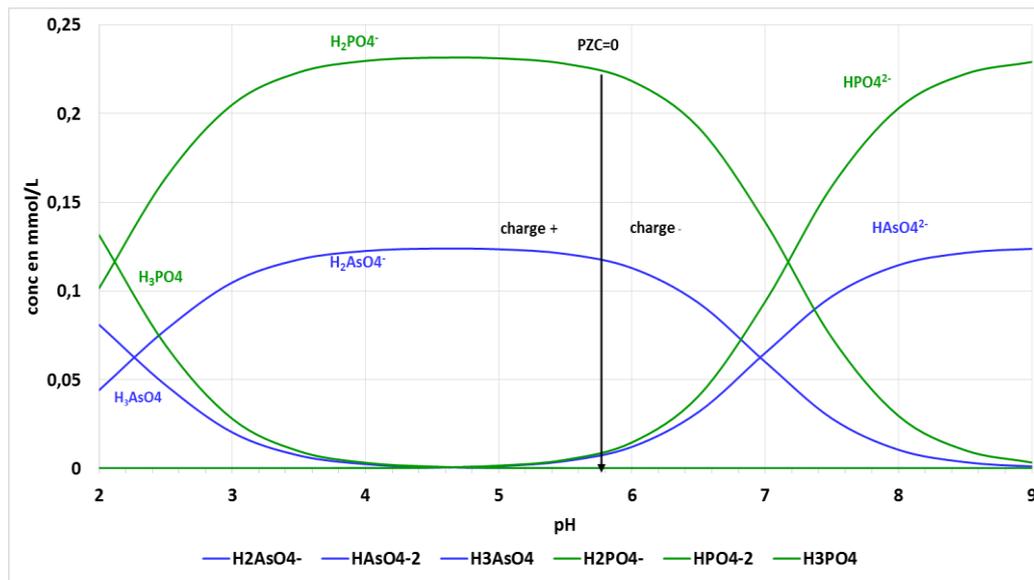


Figure IV-24 : Répartition des espèces du phosphate et d'arséniate en fonction du pH en solution aqueuse.

La distribution de la spéciation des composés phosphates et arséniate permet d'identifier les formes d'espèces ioniques interagissant avec les cristaux de zéolite à la surface des gains de brique. Celle-ci est très utile pour élucider le mécanisme mise en jeu à l'interface solide-liquide.

Globalement, les résultats ont révélé la présence dominante des formes ioniques libres H_2PO_4^- et H_2AsO_4^- dans un intervalle de pH variant de 2,5 à 7,5. Les formes neutres H_3PO_4 et H_3AsO_4 augmentent en solution à pH inférieur à 2,5 ($\text{pH} < 2,5$). Ces composés neutres ne seraient pas favorables à l'adsorption sur les sites actifs des zéolites à la surface des grains de brique. Cependant, au-delà de $\text{pH} \sim 7,5$, les espèces dominantes sont HPO_4^{2-} et HAsO_4^{2-} donnant ainsi, une large gamme de pH (de 2 à 9), dans laquelle toutes les espèces de phosphate et d'arséniate présentes en solution sont négatives. L'adsorption de ces espèces n'aura lieu que si les cristaux de zéolite de la brique sont de charges positives c'est-à-dire lorsque pH du milieu est inférieur au pH_{PZC} . Les capacités d'adsorption des ions phosphates et arséniate fixés sur le support sont présentées en fonction de pH sur la figure IV-25.

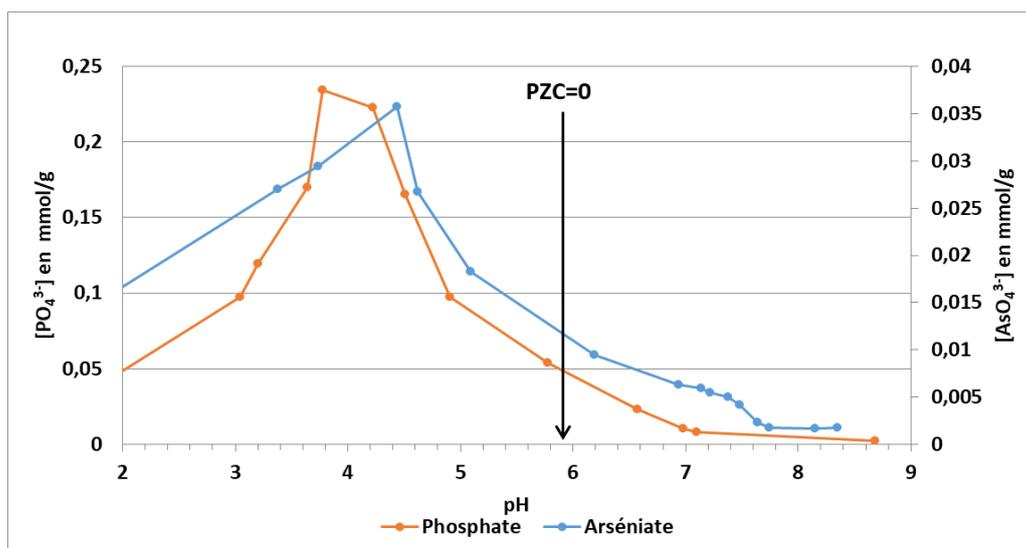


Figure IV-25 : Evolution des concentrations de phosphates et d'arsénates adsorbés sur la brique-zéolite en fonction du pH.

Il apparaît sur cette figure que la capacité d'adsorption des ions phosphates est maximale (0,230 mmol/g) à pH = 3,5 alors que pour les ions arsénates, la capacité maximale est de (0,035 mmol/g) à pH = 4,5. A ces pH, les espèces dominantes sont anioniques et libres ($H_2PO_4^-$ et $H_2AsO_4^-$). Les faibles capacités de fixation à pH inférieur à 2,5 sont fortement influencées par l'augmentation des formes neutres (H_3PO_4 et H_3AsO_4). Cependant, l'adsorption décroît significativement de 0,230 mmol/g à 0,009 mmol/g et de 0,035 mmol/g à 0,0017 mmol/g respectivement pour les ions phosphates et les ions arsénates aux pH proches ou supérieurs au pH_{PZC} . Ces résultats confirment que l'adsorption de ces anions sur le support est tributaire du pH_{PZC} de la brique-zéolite et cette dernière est contrôlée par les forces électrostatiques. Pour comprendre la dépendance au pH de l'adsorption des phosphates et arsénates, il est nécessaire de prendre en compte les propriétés physicochimiques de la surface de la brique-zéolite. Quand le pH du milieu est inférieur au pH_{PZC} , une réaction de protonation augmente à la surface des particules et génère des charges positives. Dans le cas de valeurs de pH supérieures au pH_{PZC} , une déprotonation de la surface des particules de brique génère des charges négatives, les forces électrostatiques s'exerçant entre les anions et sites actifs au cours de l'adsorption diminuent d'intensité ainsi que le pourcentage de fixation tel que montré sur la figure IV-26.

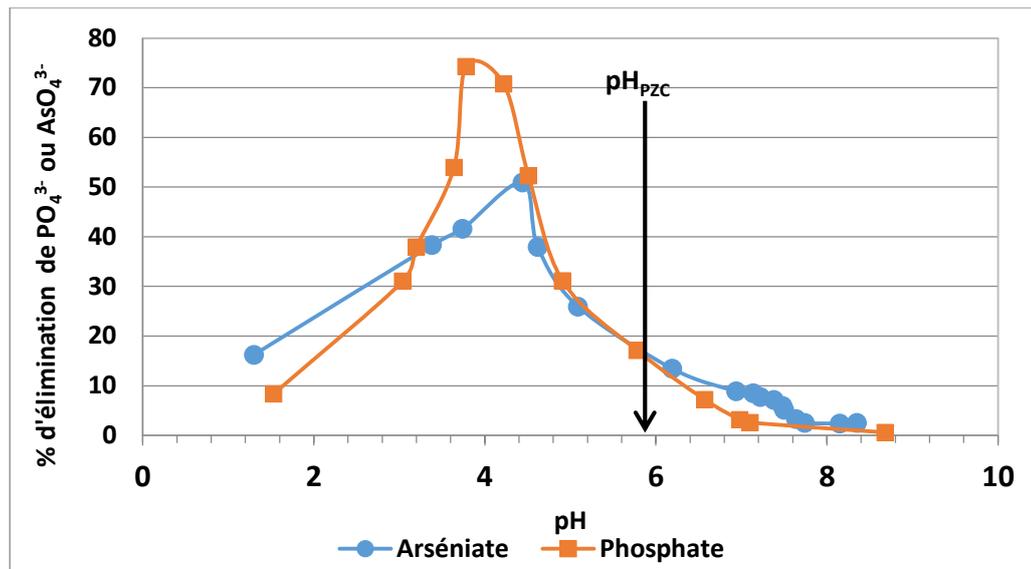


Figure IV-26 : Pourcentage d'élimination de phosphates et d'arséniates sur la brique-zéolite en fonction du pH.

L'utilisation de la brique avec zéolite nécessiterait une modification du pH des eaux à traiter qui ont généralement des pH de 6-6,5. L'élimination des arséniates et phosphate adsorbés devraient pouvoir être désorbés par addition d'une base qui chargerait négativement la brique

IV-3. Conclusion

En conclusion, le présent chapitre est consacré à l'étude des mécanismes d'adsorption des ions métalliques sur les grains de brique activés en zéolites Na-A et Na-P en vue de décrire le processus de sorption. L'étude de la sorption des différents ions métalliques en solution à partir d'eau milliQ sur la brique-zéolite a été réalisée en batch.

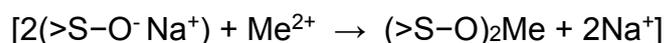
Les données expérimentales obtenues ont été analysées en utilisant les modèles cinétiques pseudo-premiers et second-ordre, les isothermes de Langmuir, Freundlich, et les modèles de Weber et Morris et de Dubinin-Radushkevich.

Les résultats de cinétique ont montré, que le pseudo-second ordre est plus représentatif des données expérimentales et la réactivité des métaux s'établit dans l'ordre suivant: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Mn^{2+} \approx Fe^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$.

L'isotherme de Langmuir permet une meilleure validation des données expérimentales que celle de Freundlich, indiquant que l'adsorption des métaux se fait en monocouche sur une surface quasi homogène de la brique-zéolite. De plus, le modèle de Weber et Boris montre que l'adsorption se fait en 3 étapes : (i) une adsorption

sur la surface externe très rapide suivie de ; (ii) la diffusion progressive des ions cationiques dans les pores/canaux des zéolites (Na-A/Na-P) et enfin ; (iii) une troisième étape durant laquelle la diffusion intra particulaire atteint une période d'équilibre. Complémentairement, les études d'isothermes de Dubinin-Radushkevich ont montré que le remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores.

L'adsorption d'ions cationiques sur les surfaces de brique-zéolite se fait par un mécanisme d'échange ionique selon l'équation :



Les paramètres thermodynamiques calculés à partir des coefficients de distribution et de partage, ont révélé que le processus se produit spontanément (ΔG° négatif), de nature endothermique (ΔH° positif), et avec un caractère aléatoire accru ($+\Delta S^\circ$). Le processus d'adsorption est principalement du type physisorption et permet de développer une technique simple de régénération. Rappelons que lors d'une chimisorption, il y a rupture de liaisons, et réarrangement des atomes, ce qui complique la mise en place d'une régénération.

Les connaissances des mécanismes réactionnels acquises dans ce chapitre seront très utiles pour optimiser les conditions d'élimination des polluants sur colonne en vue de proposer une technique efficace à usage simple pour le traitement de l'eau qui fait l'objet chapitre V. Le développement de cette technique ne pourra être complet qu'en étudiant dans le chapitre V, la mise en place d'une régénération utilisant des produits facilement accessibles dans les pays en voie de développement. Le produit choisi est le chlorure de sodium.

Cette étude a été réalisée avec des solutions pures, mais ce dispositif serait utilisé principalement pour l'élimination du fer dans les eaux de forages et l'on sait que ces eaux ont les eaux sont peu chargées en autres polluants en raison de l'absence d'industrie. De plus, ces forages qui prélèvent leurs eaux dans des aquifères profonds, ont des teneurs en matière organique très faibles ($< 0,1$ mg carbone / L). Le fer adsorbé, s'il était oxydé en ferrihydrite, ne poserait pas de problème puisque les études de Allahdin et Dehou ont montré que la ferrihydrite avait aussi une forte affinité pour les ions ferreux et que ce fer adsorbé était facilement éliminable par une régénération avec aussi une solution de chlorure de sodium.

Les études d'isothermes réalisées en ajoutant un mélange de métaux cationiques préfigurent les phénomènes qui seront engendrés lors de la génération.

Références bibliographiques

- 1- Lagergren S. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe. Kung-liga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar. 24(4) (1898) 1-39.
- 2- Gupta SS, Bhattacharyya KG. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Advances in Colloid and interface Science*, 162 (2011) 39-59.
- 3- Ho YS, McKay G. Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. *J. Environ. Sci. Health. A24* (5) (1999) 1179-1204.
- 4- Kepp, K.P., 2018. Thermochemically consistent free energies of hydration for di- and trivalent metal ions. *J. Phys. Chem. A* 122, 7464–7471.
- 5- Randelović M, Purenović M, Zarubica A, Purenović J, Matović B, Momčilović M. Synthesis of composite by application of mixed Fe, Mg (hydr) oxides coatings onto bentonite—A use for the removal of Pb(II) from water, *J. Hazard., Mater.* 199-200 (2012) 367-374.
- 6- W.J. Weber Jr., J.C. Morris. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 89 (1963) 31–59).
- 7- A. Wilczak, T.M. Keinath. Kinetics of sorption and desorption of copper (II) and lead (II) on activated carbon. *Water Environ. Res.* 65 (1993) 238-244.
- 8- N. Chiron, R. Guilet, E. Deydier. Adsorption of Cu (II) and Pb (II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. *Water Research* 37 (2003) 3079-3086.
- 9- K.S. Hui, Q.Y.H. Chao, S.C. Kot. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials B127* (2005) 89-101.
- 10- Q. Qiu, X. Jiang, G. Lv, Z. Chen, S. Lu, M. Ni, J. Yan, X. Deng. Adsorption of heavy metal ions using zeolite materials of municipal solid waste incineration fly ash modified by microwave-assisted hydrothermal treatment. *Powder Technology* 335 (2018) 156–163.
- 11- M. Hong, L. Yu, Y. Wang, J. Zhang, Z. Chen, L. Dong, Q. Zan, R. Li. Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. *Chemical Engineering Journal* 359 (2019) 363–372.
- 12- Cartledge G.H., 1928. Studies on the periodic system. I. the ionic potential as periodic function. *J. Am. Chem. Soc.* 50, 2855-2863.
- 13- Cartledge G.H., 1951. The correlation of thermochemical data by the ionic potential. *J. Phys. Colloid Chem.* 55, 248-256.
- 14- Huheey J.E., 1972. *Inorganic Chemistry Principles of structure and reactivity.* Harper and Row, New York, pp. 737.
- 15- Xiao Y., Jiang J.G., Huang H., 2014. Chemical dechlorination of hexachlorobenzene with polyethylene glycol and hydroxide: dominant effect of temperature and ionic potential. *Sci. Rep.* 4, 6305. doi: 10.1038/srep06305.
- 16- E.R. Nightingale Jr. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1381-1387.
- 17- Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of inter-atomic.

- 18- McKenzie, R.M., 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aus. J. Soil Res.* 18, 41-50.
- 19- Aljerf, L., 2018. High-efficiency extraction of bromocresol purple dye and heavy metals as chromium from industrial effluent by adsorption onto a modified surface of zeolite: kinetics and equilibrium study. *Journal of Environmental Management* 225, 120-132.
- 20- Chang, C.M., Wang, Y.J., Lin, C., Wang, M.K., Novel predicting methods for the removal of divalent metal ions by magnetite/amorphous iron oxide composite systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 234 (2004) 1–7.
- 21- Barakat, M.A., 2008. Adsorption of heavy metals from aqueous solutions on synthetic zeolite. *Research Journal of Environmental Sciences* 2(1), 13-22.
- 22- Eldridge, D.S., Crawford, R.J., Harding, I.H., 2015. The role of metal ion-ligand interactions during divalent metal ion adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 454, 20–26.
- 23- Allen, N., 2017. Cation Adsorption and Exchange at the Mineral/Water Interface: The Role of Hydration and Hydrolysis. Thesis, Georgia State University, Department Chemistry, pp. 77. Online at https://scholarworks.gsu.edu/chemistry_theses.
- 24- Qiu, Q., Jiang, X., Lv, G., Chen, Z., Lu, S., Ni, M., Yan, J., Deng, X., 2018. Adsorption of heavy metal ions using zeolite materials of municipal solid waste incineration fly ash modified by microwave-assisted hydrothermal treatment. *Powder Technology* 335, 156–163.
- 25- Barnum, D W. Hydrolysis of cations. Formation constants and standard free energies of formation of hydroxy complexes. United States: N. p., 1983. Web. doi:10.1021/ic00158a016.
- 26- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Naidu, R., 2012. Cadmium sorption and desorption in soils: a review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42, 489–533.
- 27- Nguyen, T.C., Loganathan, P., Nguyen, T.V., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Naidu, R., 2015. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. *Chemical Engineering Journal* 270, 393–404.
- 28- James, R. O.; Healy, T. W., 1972. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide—water interface. III. A thermodynamic model of adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 40 (1), 65-81.
- 29- Brown, D.W., Hem, J.D., 1984. Development of a Model to Predict the Adsorption of Lead from Solution on Natural Streambed Sediment. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2187. U.S. Government Printing Office, Washington, pp. 35.
- 30- Robert M. Smith, Arthur E. Martell. Critical stability constants, enthalpies and entropies for the formation of metal complexes of aminopolycarboxylic acids and carboxylic acids. *Science of The Total Environment* 64 (1987) 125-147.
- 31- Barnum 1998.
- 32- G. Charlot. L'analyse qualitative et des réactions en solution. Editeur Masson Compagnie Cie.
- 33- C. Yao, T. Chen. A new simplified method for estimating film mass transfer and surface diffusion coefficients from batch adsorption kinetic data. *Chem. Eng.* 265 (2015) 93-99.
- 34- A. Chatterjee, S. Schiewer. Multi-resistance kinetic models for biosorption of Cd by raw and immobilized citrus peels in batch and packed-bed columns. *Chem. Eng. J.* 244 (2014) 105-116.

- 35- Hardiljeet K. Boparai, Meera Joseph, Denis M. O'Carroll. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent particles. *Journal of Hazardous materials* 15 (2011) 458-465.
- 36- J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*, second edition, Clarendon Press, Oxford, pp. 414.
- 37- Abeer Taha Abd El-Karim and Ahmed A. El-Sherif. Potentiometric, equilibrium studies and thermodynamics of novel thiosemicarbazones and their bivalent transition metal(II) complexes. *Journal of Molecular Liquids*, 219 (2016) 914-922.
- 38- Adnan Özcan, E. Mine Oncü, A. Safa Özcan. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 277 (2006) 90–97.
- 39- M. J Jaycock, J. C. R Waldsax. The determination of surface heterogeneity by gas adsorption *Journal of Colloid and Interface Science*, 37 (1971) 462-468.
- 40- T. Sheela, Y.A. Nayaka, R. Viswanatha, S. Basavanna, T.G. Ventatesha, Kinetics and Thermodynamics studies on the adsorption of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles. *Powder Technol.* 217 (2012) 163-170.
- 41- Langmuir I. The construction and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 1916; 38 (11):2221-2295.
- 42- P. G. Hall and F. C. Tompkins, *J. Chem. Soc., A* (1966) 36.
- 43- Freundlich HMF. Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 1906; 57:385-471.
- 44- H.J. Choi, S.W. Yu, K. Han Kim. Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 63 (2016) 482-489.
- 45- M. Visa. Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. *Powder Technology* 294 (2016) 338–347.
- 46- E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 309–314.
- 47- L. Mihaly-Cozmuta, A. Mihaly-Cozmuta, A. Peter, C. Nicula, H. Tutu, D. Silipas, E. Indrea. Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: Equilibrium and selectivity studies. *Journal of Environmental Management* 137 (2014) 69-80.
- 48- L. John Kennedy, J; Judith Vijaya, G. Sekaran, K. Kayalvizhi. Equilibrium, Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of m-cresol onto micro-and mesoporous carbon. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 134-143.
- 49- V.J. Inglezakis, Solubility-normalized Dubinin–Astakhov adsorption isotherm for ion-exchange systems. *Microporous and Mesoporous Materials* 103 (2007) 72–78.
- 50- J. Behin, H. Kazemian, S. Rohani, Sonochemical synthesis of zeolite NaP from clinoptilolite. *Ultrasonics Sonochemistry* 28 (2016) 400-408.
- 51- Allahdin, O., Dehou, S.C., Wartel, M., Recourt, P., Trentesaux, M., Mabingui, J., Boughriet, A. Performance of FeOOH-brick based composite for Fe(II) removal from water in fixed bed column and mechanistic aspects. *Chem. Eng. Res. and Design*, 91 (2013) 2732-2742.
- 52- A. Boughriet, N. M. Poumaye, O. Allahdin, M. Wartel, Kinetic and diffusional aspects of heavy metals adsorption onto zeolitized brick. *Advanced Materials and Technologies for Environment Application*, 3(4) (2019) 281-297.
- 53- T.P. Belova, Adsorption of heavy metals ions (Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ and Fe²⁺) from aqueous by natural zeolite. *Heliyon*, 5 (2019) e02320.

- 54- Moaaz K. Seliem, Sridhar Komarneni. Equilibrium and kinetic studies for adsorption of iron from aqueous solution by synthetic Na-A zeolites: statistical modeling and optimization. *Microporous and Mesoporous Materials* 228 (2016) 266-274.
- 55- Yifei Wang, Feng Lin, Wenqin Pang. Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2008) 371-375.
- 56- Mahdi Ansari, Ahmadreza Raisi, Abdolreza Aroujalian, Bahram Dahir and Mohammad Irani, Synthesis of Nano-NaX zeolite by microwave heating method for removal of lead, copper, and cobalt ions from aqueous solution. *J. Environ. Eng.* 141(5) 2015: 04014088.
- 57- Jukka Lehto, Risto Harjula, Experimentation in ion exchange studies. The problem of getting reliable and comparable results. *Reactivr and Functional Polymers* 24 (1995) 121-146.
- 58- R. M. Barrer, R. Papadopoulos and L. V. C. Rees, Exchange of sodium in clinoptilolite by organic cations. *inorg, nucl. Chem.*, 29 (1967) 2047-2063.
- 59- Gaines, G.L., and Thomas, H.C., 1953, Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption: *Journal of Chemical Physics*, 21 (1953) 714-718.
- 60- Sultan Ahmed, Shiraz Chughtai, Mark A. Keane. The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na-Y zeolite. *Separation and Purification Technology*, 13 (1998) 57-64.
- 61- Handbook of zeolite science and technologie. Ed Scott M. Auerbach Kathleen A. Carrado Prabir K. Dutta. ISBN 0-8247-4020-3. Copyright 2003 by Marcel Dekker Inc.
- 62- C.J. Adams, A. Araya, K.J. Cunningham, K.R. Franklin and I.F. White Measurement and prediction of Ca-Na ion exchange equilibrium in maximum aluminium P (MAP) a zeolite with the GIS framework topology, *J. Chem. Faraday Trans.* 1997 93(3) 499-503
- 63- Maria A. S. D. Barros, E. A. Silva, P. A. Arroyo, C. R. G. Tavares, ..., E. F. Sousa-Aguiar. Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 5959-5966.
- 64- W. Shibata and K. Seff, PB₂⁺ Echange isotherms for zeolite Na-X at pH 5, 6 and 7. *Zeolites* 119 (1997) 87-89.
- 65- Sudaporn Tangkawanit, Kunwadee Rangriwatananon, Alan Dyer, Ion exchange of Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ in analcime (ANA) synthesized from Thai perlite *Microporous and Mesoporous Materials* 79 (2005) 171-175.
- 66- Mahfoud Barkat, Djamel Nibou, Samira Amokrane, Salah Chegrouche, Abdelhamid Mellah. Uranium (VI) adsorption on synthesized 4A and P1 zeolites: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *Comptes Rendus Chimie* 18 (2015) 261-269.
- 67- Lucy Mar Camacho, Shuguang Denga, Ramona R. Parra. Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration. *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 393-398.
- 68- P. Misaelides, A. Godelitsas, A. Filippidis, D. Charistos, I. Anousis, *Sci. Total Environ.* 173 (1-6) (1995) 237-246.
- 69- Yun Wang, Jingjing Wang, Jing Wang, Jianjun Liang, Qiaohui Fan. Efficient recovery of uranium from saline lake brine through photocatalytic reduction, *Journal of Molecular Liquids*, In press, journal pre-proof, (2020) 113007.
- 70- A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat, The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296 (2006) 434-441.

- 71- P. M. Nekhunguni, N. T. Tavengwa, H. Tutu, Sorption of uranium (VI) onto hydrous ferric oxide modified zeolite: Assessment of the effect of pH, contact time, temperature, selected cations and anions on sorbent interactions. *Journal of Environmental Management*, 204 (2017) 571-582.
- 72- M. K. Surehkumar, D. Das, M. B. Mallia, P. C. Gupta. Adsorption of uranium from aqueous solution using chitosan-tripolyphosphate (CTPP) beads. *Journal of Hazardous Materials* 184 (2010) 65-72.
- 73- Xie Shuibo, Zhang Chun, Zhou Xinghou, Yang Jing,..., Wang Jingsong. Removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100 (2009) 162-166.
- 74- Allahdin Oscar (2014). Elimination (par adsorption sur la brique cativée) de polluants métalliques dans les eaux de la République centrafricaine et les pays en voie de développement. Aspects texturaux, physico-chimiques (électro)cinétiques et hermodynamiques. Thèse université Lille : 141-148.

Chapitre V

**Etude sur colonne de l'adsorption de
contaminants métalliques sur les briques
activées en zéolites**

CHAPITRE V

Etude sur colonne de l'adsorption de contaminants métalliques sur les briques activées en zéolites

Les résultats présentés dans les chapitres précédents montrent que la métakaolinite est présente dans une proportion de 20 à 25% dans la brique cuite fabriquée artisanalement à Bangui peut être convertie en un mélange de zéolites Na-A et Na-P après traitement à 90°C pendant six jours par une solution de soude (NaOH) 0,6 mol/L et en zéolite Na-P avec une solution 0,8 mol/L. Les zéolites Na-A et Na-P contiennent un nombre maximal de sites actifs (sodiques) à charge négative. Ces sites sont potentiellement réactifs avec les métaux cationiques. La zéolite Na-A étant la zéolite la plus utilisée pour ses propriétés d'échangeur d'ions, l'étude dans ce chapitre sera consacrée à la capacité d'adsorption brique activée d'un mélange de Zéolite Na- et Na-P par action NaOH 0,6M à 90°C pendant 6 jours

L'étude des mécanismes d'adsorption d'ions métalliques en « batch » ont permis de décrire le processus de sorption des différents ions métalliques en solution sur la brique-zéolite et ont montré que la cinétique est contrôlée par un processus de pseudo-second ordre, et est représentée aussi bien par l'isotherme de Langmuir que celle de Freundlich. Le processus de sorption à l'interface solide-liquide se fait en 3 étapes : une adsorption externe très rapide, suivie de la diffusion dans les pores et enfin une diffusion intra particulaire dans les canaux pour atteindre un équilibre. Cette étude a montré que l'adsorption d'ions cationiques sur les surfaces de brique-zéolite se fait par échange ionique selon l'équation $2(>S-O^- Na^+) + Me^{2+} \rightarrow (>S-O)_2Me + 2Na^+$, grâce à un

processus spontané, contrôlé par une physisorption faisant intervenir des forces électrostatiques, sans destruction et formation de nouvelles liaisons chimiques.

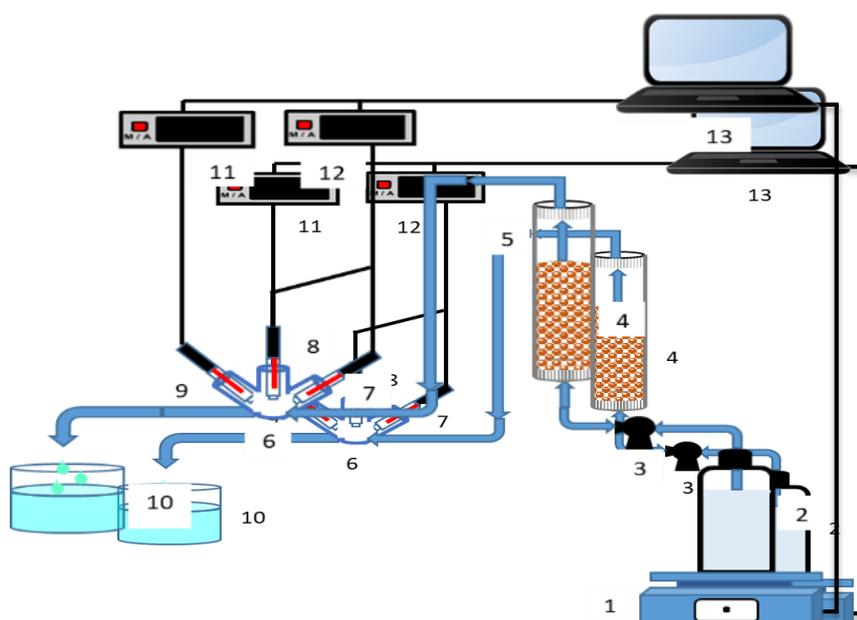
L'importance de l'adsorption dans les procédés de dépollution de l'eau a été démontrée et mise en évidence dans des nombreuses études. Afin de pouvoir développer cette technique pour dépolluer les eaux, par filtration sur média filtrant, de certains forages dans les pays en voie de développement, ce présent chapitre porte sur l'adsorption de différents métaux sur colonne de brique activée. En effet la méthode sur «colonne» est considérée comme étant plus performante que la méthode « batch » car la solution est en contact avec des adsorbants de moins en moins contaminés lors de son cheminement dans la colonne. De plus, cette technique est facilement applicable sur le terrain. Différents modèles mathématiques seront utilisés et appliqués aux données expérimentales obtenues sur colonne en vue d'évaluer la capacité de fixation des différents éléments métalliques sur les briques-zéolites en lien avec leurs propriétés physicochimiques à l'interface solide-liquide. Cette modélisation permettra également d'optimiser les paramètres de filtration pouvant influencer la capacité d'élimination des polluants métalliques sur le support brique-zéolite et d'avoir les bases théoriques pour la construction d'un pilote qui permettrait de remettre en service de nombreux forages produisant des eaux actuellement polluées et non utilisées pour la consommation humaine.

V-1. Etude sur colonne brique-zéolite de l'adsorption de Pb^{2+}

V-1.1 Dispositif utilisé et calculs du rendement d'adsorption

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude a été inspiré des travaux d'Allahdin (2014) pour étudier sur colonne l'adsorption de différents métaux sur la brique recouverte de ferrihydrite. Ce dispositif (figure V-1) a été adapté à notre étude par l'utilisation d'une électrode à membrane cristalline, spécifique de Pb^{2+} , qui permettait un suivi en continu de l'évolution de sa concentration. Ce polluant est susceptible d'être rencontré dans les canalisations des eaux de distributions des maisons anciennes d'autant plus que les eaux ont des TH_{Ca} très faibles ou dans les puits localisés près de décharges à ciel ouvert.

Les expériences d'adsorption des ions Pb^{2+} ont été réalisées à l'aide d'une colonne de pyrex de 14 mm de diamètre interne ayant à sa base un disque de verre fritté (porosité 0) pour maintenir l'adsorbant. La solution traverse ainsi la colonne de bas en haut grâce à une pompe péristaltique qui permet aussi de fixer et réguler le débit. A la sortie de colonne, l'effluent circule dans une cellule munie de 3 électrodes : une électrode de pH combinée et une électrode spécifique au plomb à membrane cristalline associée à une électrode de référence Ag/AgCl [KCl] = 3M. Ces électrodes sont reliées à un « Titrande » Metrohm 888 et à un pH/millivoltmètre - Metrohm 713. L'ensemble est connecté à un ordinateur qui recueille les données.



1. Balance
2. Solution métallique
3. Pompe péristaltique
4. Support brique zéolite
5. Colonne en verre
6. Cellule de mesure reliant les trois électrodes
7. Electrode spécifique au Pb^{2+}

8. Electrode de référence (couplée à 7)
9. Electrode de pH combinée
10. Effluent
11. pH-mètre
12. Potentiomètre
13. Ordinateur

Figure V-1 : Dispositif utilisé pour les expériences sur colonne (expériences avec Pb^{2+}).

Les données sont récupérées et traitées à l'aide du logiciel TIAMO. Le volume de solution qui a percolé le long de la colonne est enregistré en continu à l'aide d'une balance dont le poids est enregistré sur l'ordinateur en continu sur laquelle est placée la réserve de soluté. Les filtrats sont prélevés périodiquement à la sortie de la colonne

pour vérifier les résultats mesurés par électrochimie. L'analyse de la concentration résiduelle des métaux se fait au moyen de la technique ICP-AES.

Les données expérimentales obtenues sur colonne ont été traitées au moyen de différents modèles mathématiques. Les modèles mathématiques retenus font intervenir des réactions solide-liquide et ont été pour la plupart déjà utilisés par Allahdin. Ces modèles permettent de clarifier les mécanismes réactionnels d'adsorption et d'expliquer les performances de l'adsorbant et les phénomènes mis en jeu après identification et optimisation des paramètres régissant la capacité d'élimination des polluants métalliques.

L'étude expérimentale a été réalisée sur « colonne à lit fixé » remplie de grains de brique-zéolite de taille variant entre 0,7 et 1,0 mm. Le but principal a été de comprendre les phénomènes mis en jeu en vue d'améliorer son applicabilité au traitement des eaux. A cet effet, une solution de nitrate de plomb de concentration initiale C_0 est introduite en continu dans la colonne. Le plomb est adsorbé sur les grains de brique jusqu'à un temps t_b où les ions métalliques ont une teneur dans l'effluent de sortie égale à 5% de la concentration initiale. Pour cette valeur, on considère que l'adsorption n'est plus totale. La concentration des ions métalliques dans l'effluent de sortie augmente jusqu'à atteindre la valeur de la concentration initiale au temps t_e . L'adsorbant est alors saturé.

De nombreux auteurs définissent un temps t_e « (*exhaustion time*) », correspondant à une valeur de 90% de la concentration initiale dans l'effluent de sortie (valeur appliquée dans cette thèse). En effet, la valeur précise du temps t pour atteindre 100% du polluant adsorbé est difficilement mesurable. Le temps t_e est souvent retenu par les différents auteurs pour éviter l'influence des effets de bord que l'on ne peut pas éviter lors de l'expérience dans la colonne et qui rend délicate la détermination du temps à 100%. En traçant la valeur du rapport C_t/C_0 en fonction du temps, on obtient une courbe dite « d'épuisement » des sites actifs de la colonne. Entre t_b et t_e , cette courbe est appelée « *courbe de saturation* » ou « *breakthrough curve* ».

L'évolution des concentrations résiduelles dans l'adsorbant en fonction du volume filtré permet de déterminer expérimentalement la quantité totale retenue dans la colonne (Q_{total}) (Eqn V-1). Cette dernière correspond quantitativement à l'aire de la

courbe d'évolution de l'adsorption du soluté en fonction du volume filtré ou du temps de filtration si le débit est maintenu constant. La quantité de Pb^{2+} qui a circulé dans la colonne (retenu et non retenu) jusqu'au temps t_e est calculée pour l'évaluation du rendement Y . La concentration adsorbée sur le support est notée C_{ads} .

$$Q_{total} = F \frac{A}{1000} = \frac{F}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}=t_e} (C_{ads} dt) \quad (V-1)$$

Avec Q_{total} en mg ; C_{ads} en mg/l, la concentration adsorbée [$C_{ads} = (C_0 - C_t)$] ; F le débit de la filtration (en ml/min) ; A l'aire de la courbe d'évolution de l'adsorption du soluté en fonction de temps (courbe de saturation de la colonne) ; t le temps (min) ; t_e le temps écoulé (min) pour atteindre 90% de saturation du média filtrant. La capacité d'adsorption de l'adsorbant à saturation est donnée par la quantité de soluté adsorbée par masse de l'adsorbant (en mg/g) ; elle est calculée expérimentalement à partir de l'équation V-2 :

$$Q_{exp} = \frac{Q_{total}}{m_{brick}} \quad (V-2)$$

Où m_{brick} représente la masse de brique sèche à l'intérieur de la colonne (g). La masse totale de soluté traversant la colonne durant l'expérience peut être calculée à partir de l'équation V-3 :

$$m_{soluté}^{total} = \frac{C_0 F t_e}{1000} \quad (V-3)$$

A partir des équations (V-1) et (V-3), il est alors possible d'atteindre le pourcentage total de soluté retenu sur la colonne selon l'équation V-4 :

$$Y\% = \frac{Q_{total}}{m_{soluté}^{total}} \times 100 \quad (V-4)$$

V-1.2. Etude expérimentale : influence des paramètres de filtration sur l'adsorption du plomb (Pb^{2+})

L'étude des propriétés de sorption de la brique-zéolite a été réalisée en faisant varier différents paramètres lors de la filtration sur colonne, susceptibles d'influencer la capacité de l'adsorbant tels que la hauteur du média filtrant, le débit de filtration sur la colonne, et la concentration initiale de la solution à traiter. Ainsi, sur la base des résultats du chapitre précédent montrant une meilleure affinité du plomb sur le support, nous avons choisi d'optimiser les différents paramètres avec cet élément.

V-1.2.A. Influence de la hauteur de la colonne

A l'aide d'une colonne de diamètre interne de 14 mm, différentes hauteurs (5 ; 7,5 ; 10 et 12,5 cm) de média filtrant ont été utilisées. Les masses d'adsorbants correspondantes sont respectivement de 4,32 ; 7,40 ; 9,32 et 11,51g. Le débit de percolation est maintenu constant à 2,5 ml/min grâce à la pompe péristaltique. La concentration de Pb^{2+} dans l'effluent d'entrée est de 101 ± 1 ppm.

Afin de déterminer les différents temps de service de la colonne, c'est-à-dire t_b et t_e , les courbes «d'épuisements» (encore appelées courbes de « saturation ») de la colonne ont été réalisées (Figure V-2). Les valeurs issues de ces courbes sont consignées dans le tableau V-1.

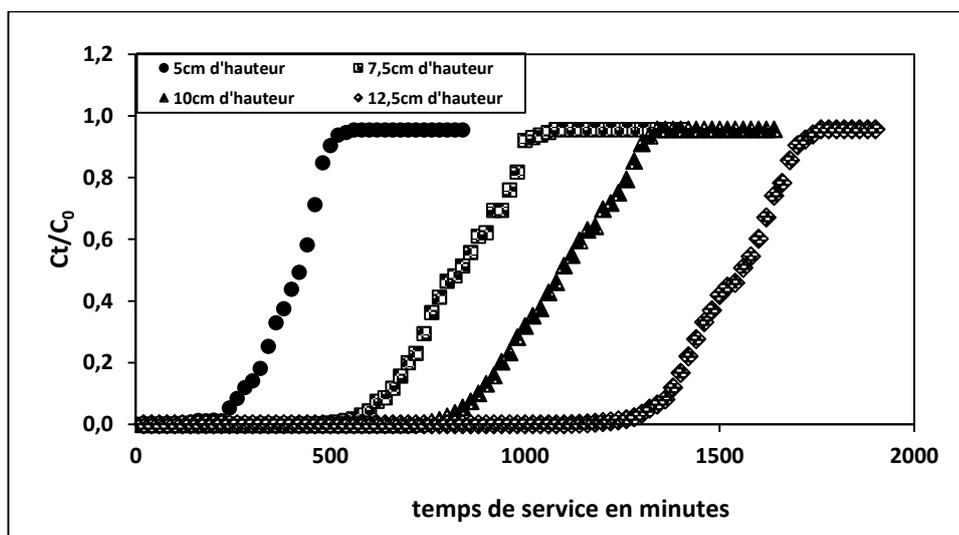


Figure V-2 : Influence de variation d'hauteur de l'adsorbant (brique recouverte de zéolite) sur le temps de service de la colonne. Le débit est fixé à 2,5 ml/min.

Comme prévu, on observe que les temps de service de la colonne augmentent significativement avec la hauteur du média filtrant en raison de deux facteurs : (i) l'augmentation de nombre de sites de fixation ; et (ii) le temps de séjour du soluté dans l'adsorbant de la colonne.

Tableau V-1 : Paramètres relatifs à l'influence de la variation d'hauteur de l'adsorbant sur les temps de service de la colonne.

Hauteur lit filtrant (Z)	Masse support (m _{brique})	Débit (F)	Quantité totale de Pb ²⁺ ads. (Q _{totale})	Capacité d'adsorption (Q _{exp})	t _b	V _b	t _{50%}	t _e	V _e	Δt	Δ(Ct)/Δt
Cm	g	ml/min	mg	mg/g	min	ml	min	min	l	min	mg/l.min
5,0	4,32	2,5	107	24,8	100	250	420	560	1400	460	0,21
7,5	7,40	2,5	214	29,0	500	1250	840	1060	2650	560	0,17
10,0	9,32	2,5	280	30,1	740	1850	1100	1320	3300	580	0,16
12,5	11,51	2,5	390	32,9	1160	2900	1560	1760	4400	600	0,16

Les données expérimentales montrent que la quantité totale (Q_{total}) de Pb²⁺ retenue augmente de 107 à 390 mg avec les hauteurs variant entre 5 et 12,5 cm. L'augmentation de Q_{total} est influencée par le nombre de sites actifs en contact avec le volume d'effluent et augmente avec la masse des grains de brique-zéolite dans la colonne variant de 4,32 à 11,51 g. La quantité adsorbée (Q_{exp}) par gramme d'adsorbant augmente entre les hauteurs 5 et 7,5 puis plus fortement entre 7,5 et 10 puis 12,5. Pour la hauteur 12,5 cm on observe une légère inflexion dans la courbe, figure V-2 qui pourrait résulter d'une adsorption par diffusion avec une cinétique beaucoup plus lente dans la couche interne après saturation de la couche externe comme il avait été signalé dans le chapitre IV et expliqué avec le modèle Weber Morris. La masse de l'adsorbant ayant saturé sa couche externe en bas de colonne avec la solution de plomb non appauvrie étant beaucoup plus long que pour les autres hauteurs, la quantité adsorbée dans la couche interne expliquerait l'augmentation de capacité d'adsorption avec cette hauteur.

Ces résultats montrent que si la variation de la hauteur influence le temps de service de la colonne, elle influence peu la capacité de fixation aux hauteurs 7,5 et 10 cm. Le rapport Δ(Ct)/Δt correspond à la variation de la concentration de Pb²⁺ adsorbée dans la zone de saturation, par unité de temps (minute) entre les temps t_b et t_e. Ce rapport diminue un peu entre 5 et 7,5 puis évolue peu. Ce résultat indique que la

capacité d'adsorption du Pb^{2+} est peu influencée par la variation de la hauteur du lit adsorbant pour certaines hauteurs, ce que sera justifié par la suite. A la suite de cette première série d'expériences, la variation du débit a été étudiée.

V-1.2.B. Influence de la variation du débit de la filtration

L'expérience est réalisée en fixant quatre valeurs de débits 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10 ml/min en utilisant le dispositif précédent pour une hauteur constante du lit adsorbant de 7,5 cm dans la colonne et la même concentration en Pb^{2+} (figure V-3 et données tableau V-2).

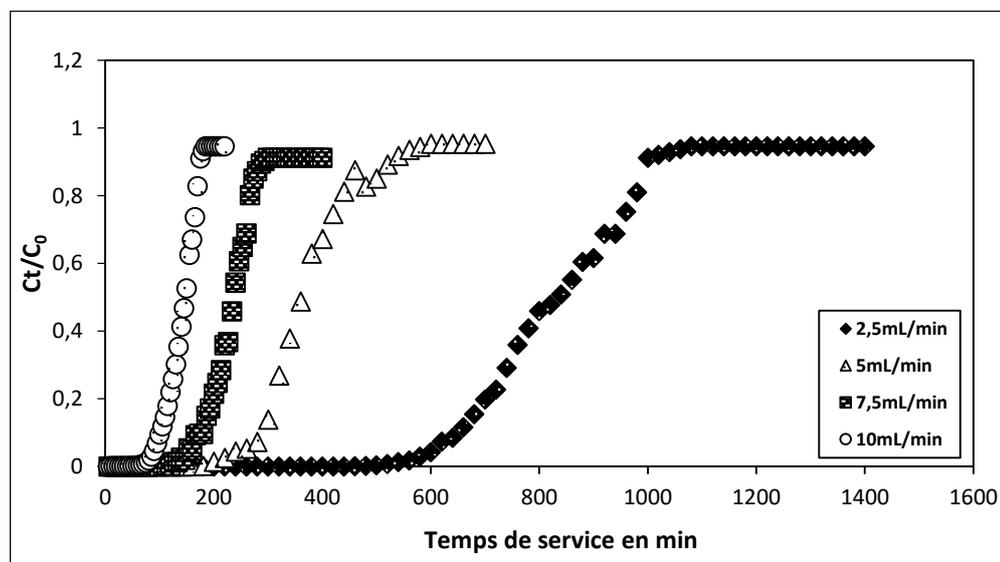


Figure V-3 : Influence du débit de filtration sur l'adsorption du plomb (II).

La figure montre que l'augmentation du débit de filtration de 2,5 à 10 ml/min implique une diminution significative des temps de service de la colonne t_b , $t_{50\%}$ et t_e . Cette diminution des temps de service indique une réduction de la capacité de l'adsorption des ions Pb^{2+} sur la brique-zéolite dans la colonne qui peut s'expliquer par : (i) une augmentation de la vitesse linéaire de l'influent dans la colonne ; (ii) une réduction du temps de contact entre le soluté et les sites actifs de la brique zéolite ; et (iii) une réduction de temps ne permettant pas la diffusion optimale des solutés à l'intérieur des pores des cristaux de zéolites. Les résultats expérimentaux sont reportés dans le tableau V-2.

Tableau V-2 : Données expérimentales relatives aux effets de débit de filtration sur l'adsorption de plomb (II) sur les grains de brique zéolite 0,6M de NaOH.

Débit (F)	Hauteur de lit filtrant (Z)	Masse support (m_{brique})	Quantité totale Pb^{2+} ads. (Q_{totale})	Capacité d'adsorption (Q_{exp})	t_b	V_b	$t_{50\%}$	t_e	V_e	Δt	$\Delta(Ct)/\Delta t$
ml/min	cm	g	mg	mg/g	min	ml	min	min	ml	min	mg/l/min
2,5	7,5	7,4	209	30,3	500	1250	820	1060	2650	560	0,17
5,0		7,2	194	26,9	181	1003	361	481	2903	300	0,31
7,5		7,2	186	25,5	113	800	233	287	2150	173	0,54
10,0		7,2	145	20,3	65	651	145	185	1851	120	0,79

On observe à partir des données expérimentales une diminution de la capacité d'adsorption du plomb de 30,3 à 20,3 mg/g lorsque le débit augmente de 2,5 à 10 ml/min. Les résultats montrent que le rapport $\Delta(Ct)/\Delta t$ entre les temps t_b et t_e augmente de 0,17 à 0,79 mg/l/min si le débit varie de 2,5 à 10 ml/min. Ces résultats montrent donc que la cinétique d'adsorption des ions Pb^{2+} en solution dépend du débit de l'effluent.

Si la variation de la hauteur de remplissage influe peu à partir d'une certaine hauteur sur la capacité de fixation par gramme d'adsorbant, la variation du débit a un effet significatif lié au temps de contact soluté-brique-zéolite. Nous avons représenté l'évolution des temps de service de la colonne en fonction de la variation de débit sur la figure V-4.

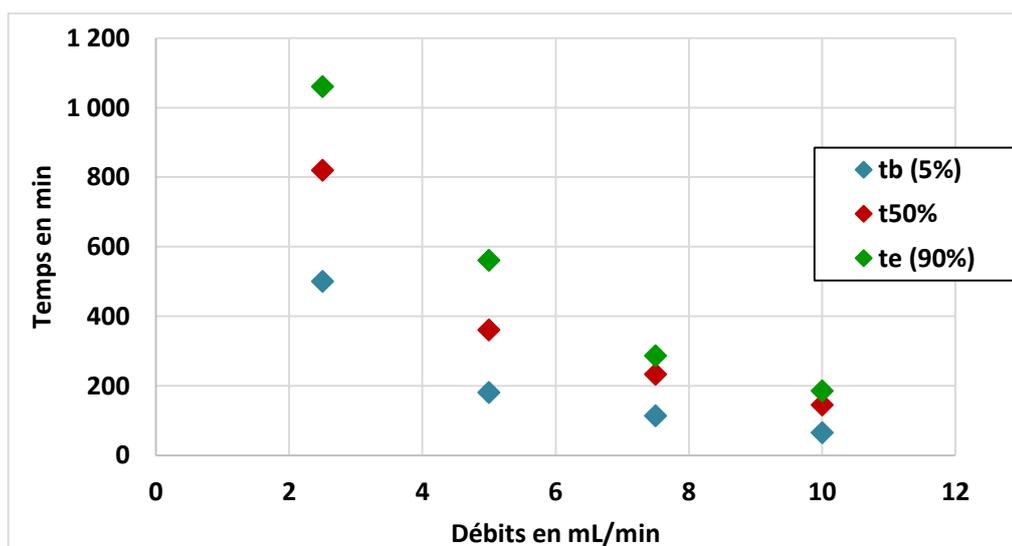


Figure V-4 : Variation des débits de l'effluent de sortie en fonction du temps de sortie pour les concentrations : $t_b = 5\%$ de la concentration initiale (C_0) ; $t_{50\%} = 50\%$ de C_0 et $t_e = 90\%$ de C_0 .

Cette figure montre que les écarts entre les temps t_b , $t_{50\%}$ et t_e diminuent lorsque le débit augmente démontrant ainsi que le temps de service de la colonne est de plus en plus court quand la vitesse de filtration augmente. Ces résultats confirment d'une part que la cinétique d'adsorption dépend du débit de filtration, et d'autre part que la capacité de fixation de la colonne est limitée par la cinétique de la réaction de fixation lorsque le débit devient important.

V-1.2.C. Influence de la variation de concentration du métal (Pb^{2+}) en solution

L'effet de la concentration initiale en Pb^{2+} sur la courbe de saturation de la colonne a été étudié à un débit de 7,5 ml/min et une hauteur de lit de 7,5 cm. Dans cette expérience les concentrations initiales du plomb sont fixées à 41, 81 et 101 mg/L. L'influence de la variation de la concentration initiale est représentée figure V-5 (données associées, voir tableau V-3).

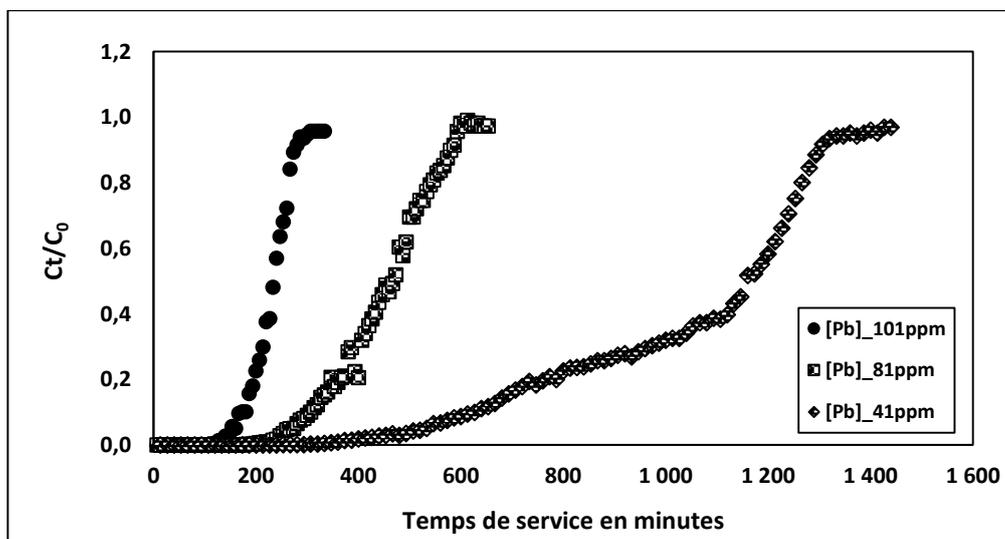


Figure V-5 : Influence de la concentration initiale de Pb^{2+} sur le processus d'adsorption.

On observe que le temps de fonctionnement est considérablement réduit lorsque la concentration initiale augmente due à un gradient de concentration des ions Pb^{2+} accru sur les sites actifs de la brique-zéolite entraînant une saturation rapide du média filtrant. De plus pour la plus faible concentration entre t_b et environ 1000min une pente beaucoup plus faible que pour les autres courbes. Les résultats sont reportés dans le tableau V-3.

Tableau V-3 : Données expérimentales relatives à l'influence de la concentration sur l'adsorption de Pb²⁺

Concentration Pb ²⁺	Masse support (m _{brique})	Quantité totale Pb ²⁺ ads. (Q _{totale})	Capacité d'adsorption (Q _{exp})	t _b	V _b	t _{50%}	t _e	V _e	Δt	Δ(Ct)/Δt
mg/l	g	mg	mg/g	min	ml	min	min	ml	min	mg/l/min
41,0	7,18	330	46,2	453	3401	1147	1280	9601	827	0,040
81,0	7,17	263	36,7	213	1536	480	587	4224	373	0,198
101,0	7,14	192	26,8	127	900	233	273	2050	147	0,643

Lorsque la concentration du Pb²⁺ augmente de 41 mg/L à 101 mg/L, le plomb non adsorbé apparaît plus rapidement et t_b diminue de 453 min à 127 min. L'augmentation du temps de service pour la plus faible concentration en Pb²⁺ est due à une quantité moindre de plomb dans le processus d'adsorption et donc à un plus grand volume de solution pouvant être traité. Ce processus explique également pourquoi : (i) le temps d'épuisement a diminué de 1280 à 287 min avec une augmentation de la concentration initiale en Pb²⁺ ; et (ii) la capacité d'adsorption du Pb²⁺ diminue de 46,2 à 26,8 mg/g en raison d'une saturation plus rapide de la couche externe lorsque la concentration augmente due à une cinétique de pénétration limitée par un flux important en ions Pb²⁺. La figure V-6 apporte une explication à ce phénomène.

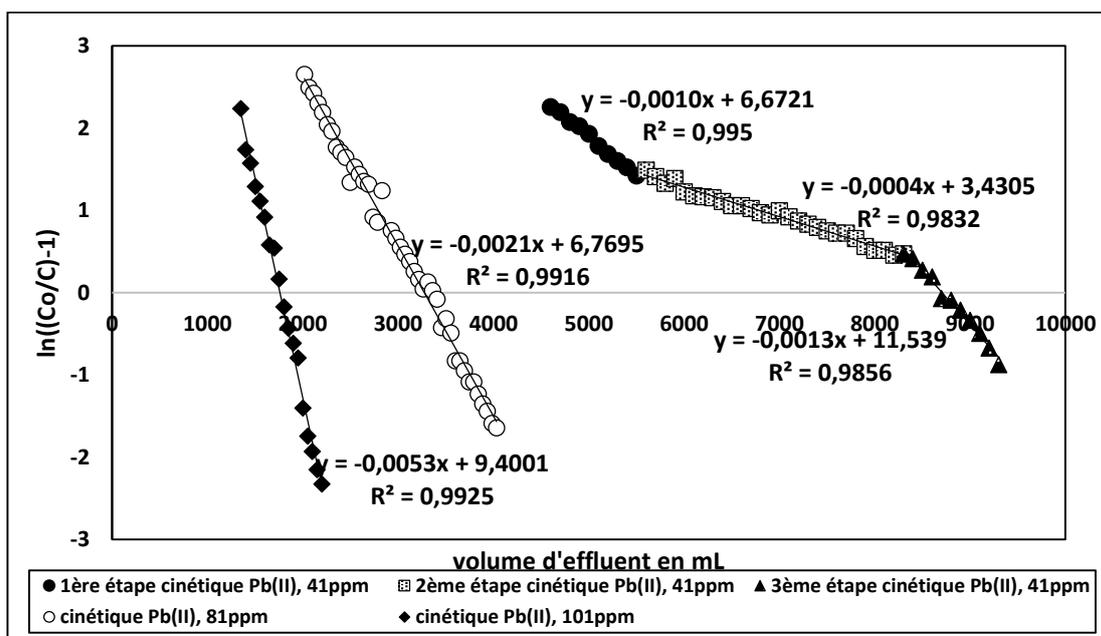


Figure V-6 : comparaison des différentes étapes de la cinétique d'adsorption en fonction des concentrations.

Cette figure montre qu'à concentration élevée du Pb^{2+} (80 et 100 ppm) une seule constante cinétique contrôle l'adsorption du Pb^{2+} jusqu'à saturation, impliquant ainsi un flux important des ions Pb^{2+} . On obtient ainsi une saturation assez rapide de la couche externe, limitant la cinétique de la diffusion intra particulaire. Cette dernière qui est assez lente n'aura pas lieu en forte concentration d'où faible capacité de fixation. Cependant la courbe à 41 ppm présente trois étapes qui correspondent à trois linéarités de pente différentes (i) la première étape est attribuée à une cinétique assez rapide d'adsorption du Pb^{2+} sur la couche externe (ii) la deuxième étape est attribuée à la cinétique de diffusion intra particulaire contrôlée par constante de vitesse beaucoup plus lente et la (iii) troisième étape observée correspond à un état d'équilibre en accord avec les constantes obtenus par le modèle de Weber et Morris dans le paragraphe (IV.1.1.d).

A partir de ces résultats expérimentaux, deux modèles mathématiques ont été appliqués aux données expérimentales en vue d'évaluer l'influence des paramètres de filtration en colonne sur la capacité de fixation des briques-zéolites.

V-2. Modèles mathématiques appliqués

Depuis longtemps, de nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude des phénomènes d'adsorption sur supports solides actifs tant au niveau expérimental qu'au niveau de la Modélisation (Bohart et Adams (1920, [3]), Thomas (1944, [4]), Langmuir (1915, [5]), Freundlich (1906, [6]), Clark (1987, [7]) Wolborska (1989, [8]).

L'étude de l'adsorption a d'abord débuté par celle des gaz sur les solides par Bohart Et Adams (1920), Langmuir (1915), ou Freundlich (1906). La modélisation conçue par ces auteurs a été transposée par la suite aux équilibres liquide-solide en remplaçant tout simplement le terme pression par le terme de concentration [9].

Nous avons utilisé dans cette étude, deux modèles mathématiques développés à partir des équations élaborées par les modèles de Thomas (1944) et Bohart & Adams (1920) ainsi que des données expérimentales pour décrire, prédire et estimer les performances de la colonne de filtration contenant les briques-zéolites.

V-2.1. Modèle de Thomas

L'expression mathématique du modèle de Thomas (1944) a été largement utilisée pour l'étude théorique des performances de colonnes. L'hypothèse de base de ce modèle est l'existence d'un état d'équilibre (adsorption/désorption) entre le soluté dans la phase liquide et l'adsorbant. Thomas a proposé l'équation V-5 :

$$\frac{C_0}{C_t} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_{Th}}{F} (Q_{eq} m - C_o V_{eff})\right]} \quad (V-5)$$

Avec k_{Th} , la constante de vitesse de Thomas [ml/(mg.min)] ; Q_e , la capacité théorique d'adsorption de la colonne, c'est-à-dire la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) ; m , la masse de l'adsorbant dans la colonne (g) ; F , le débit de la filtration (ml/min) ; V_{eff} , le volume effectif de l'effluent ayant traversé la colonne (ml).

La forme linéarisée de l'équation (V-5) est donnée par l'équation V-6 :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th} Q_{eq} m}{F} - \frac{k_{Th} C_o}{F} V_{eff} \quad (V-6)$$

Si le débit est maintenu constant, cette expression peut se ramener à l'équation d'une droite $y = ax + b$ où $y = \ln(C_0/C_t - 1)$, $x = V_{eff}$, $a = k_{Th} C_o / F$ et $b = k_{Th} Q_{eq} m / F$.

À partir de la droite obtenue, on peut alors déterminer la constante de vitesse k_{Th} et la capacité théorique de la colonne Q_{eq} c'est-à-dire la quantité maximale de soluté adsorbable à l'équilibre.

V-2.1.A. Application de modèle de Thomas à la variation de la hauteur de la colonne

Les données expérimentales obtenues ont été exploitées par le modèle de Thomas, en traçant les droites à partir de l'équation V-6 (voir Figure V-7).

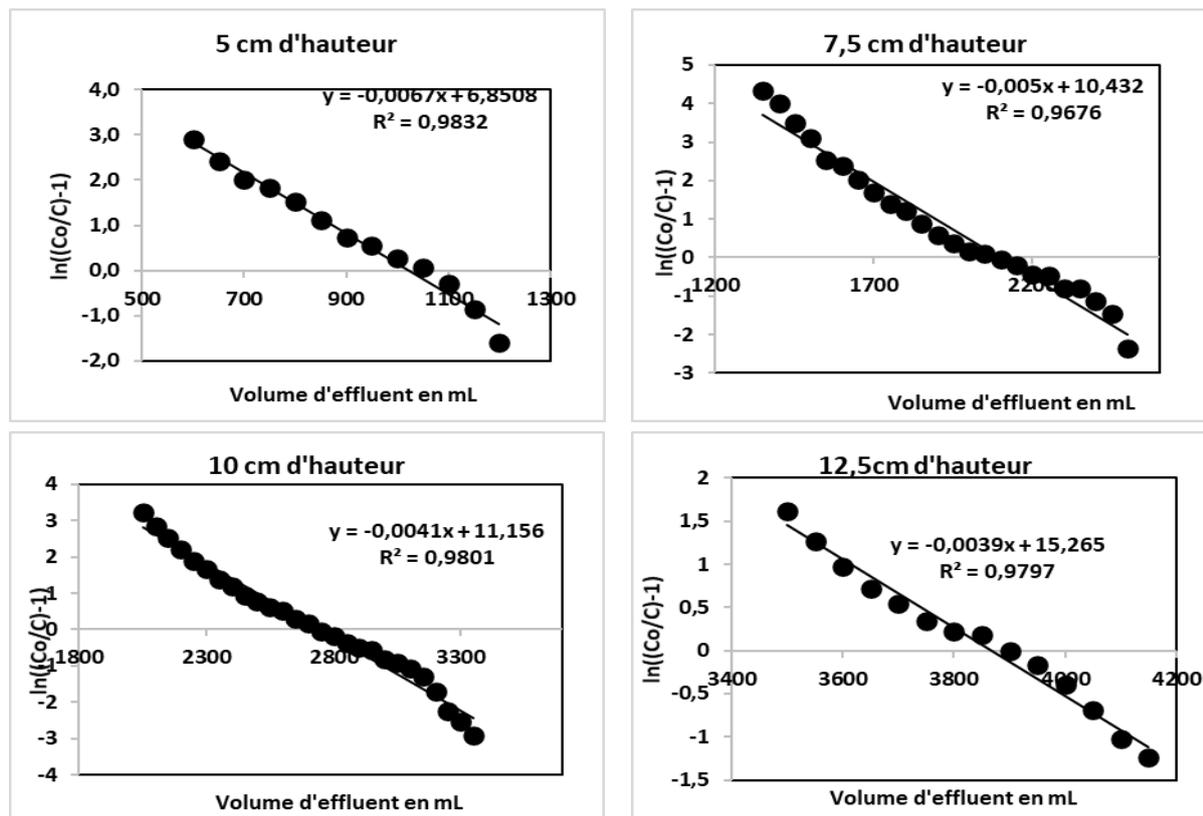


Figure V-7: Variation de $\ln((C_0/C)-1)$ en fonction du volume pour les différentes hauteurs de la colonne.

Pour les différentes hauteurs de média filtrant, les courbes obtenues par le Modèle de Thomas peuvent être approximativement modélisées par des droites avec des coefficients de corrélation variant de 0,968 à 0,983, montrant ainsi l'applicabilité du modèle Thomas à notre système de filtration. A partir de ces résultats, nous pouvons évaluer les performances de la colonne en modélisant par ce modèle la capacité d'adsorption maximale à l'équilibre (Q_{eq}) de la colonne et la constante de vitesse de Thomas k_{Th} . Ces paramètres sont consignés dans le tableau V-4.

Tableau V-4: Paramètres déduits du modèle de Thomas sur l'adsorption de Plomb (II) sur les grains de brique-zéolites à 0,6M de NaOH.

Hauteur lit filtrant (Z)	Masse support (m_{brique})	Débit (F)	Constante de Thomas K_{th}	Capacité d'adsorption (Q_{eq})	Capacité d'adsorption (Q_{exp})	Y	R^2
cm	g	mL/min	mL/(mg.min)	mg/g	mg/g	%	
5,0	4,32	2,5	0,165	24,1	24,8	50,2	0,9832
7,5	7,40	2,5	0,119	28,5	29,0	60,7	0,9676
10,0	9,32	2,5	0,102	29,5	30,1	67,7	0,9801
12,5	11,51	2,5	0,156	33,3	32,9	81,5	0,9797

On remarque que les valeurs de Q_{eq} modélisées par le modèle de Thomas sont très proches des valeurs Q_{exp} obtenues expérimentalement, ce qui confirme l'applicabilité de ce modèle à notre système de filtration. Comme vu précédemment, cette quantité varie d'une façon plus importante entre 5 et 7,5 cm laissant penser que pour une hauteur de 5 cm la saturation est rapidement atteinte ($t_b = 100\text{min}$) et que cette hauteur est voisine de la zone de saturation. A partir de 7,5 cm, les résultats montrent que lorsque la hauteur de la colonne augmente, le nombre de sites actifs capables de fixer les ions métalliques par gramme de solide varient très peu et restent globalement dans les mêmes ordres de grandeur. Cependant, le rendement de la colonne obtenu à partir de la quantité de métal fixée par rapport à la quantité de métal introduite dans la colonne augmente, et le rapport $\Delta C_t / \Delta t$ varie peu avec la hauteur.

Le rendement « Y (%) » qui est calculé comme le rapport au temps t_e de la quantité de plomb fixé à la quantité totale de plomb dans le volume d'effluent qui a traversé la colonne au temps t_e augmente de 50,2% à 67,7% quand la hauteur de la colonne augmente de 5 à 10 cm, et plus fortement pour une hauteur de 12,5 cm à 81,5%. Nous avons justifié cette augmentation par une diffusion dans une couche interne qui suit l'adsorption dans la couche externe (section V-2.1.A). Si on élimine la hauteur 5cm on peut remarquer que les variations de t_b entre les hauteurs 7,5 et 10cm puis 10 et 12,5cm sont 240 et 420 min, alors qu'entre t_b et t_e les variations sont 580 et 600min. Or de 0 à t_b l'adsorption est 100% et entre t_b et t_e (breakthrough) varie de 100 à 10%. On remarque donc que le temps du breakthrough varie peu avec la hauteur. Le rendement est donc amélioré avec la hauteur de la colonne.

On remarque 2 séries de valeurs pour les constantes de Thomas, 5 et 12,5 d'une part et 7,5 et 10 cm. Pour ces dernières, l'adsorption se fait principalement dans la couche externe, et pour les deux premières, une différence due à un comportement différent : 5cm hauteur voisine de la zone d'adsorption et 12,5 cm diffusion dans la couche externe.

En conclusion, le temps de service de la colonne durant l'adsorption de Pb^{2+} sur la brique-zéolite s'est révélée être dépendante du lit fixe dans la colonne. Le modèle Thomas a été utilisé avec succès pour ajuster les données expérimentales de la colonne.

V-2.1.B. Application du modèle de Thomas à la variation du débit de filtration

Les données expérimentales obtenues ont été modélisées par l'expression mathématique de Thomas, lorsque la hauteur reste constante et égale à 7,5 cm en faisant varier le débit de filtration allant de 2,5 ; 5 ; 7,5 à 10 mL/min.

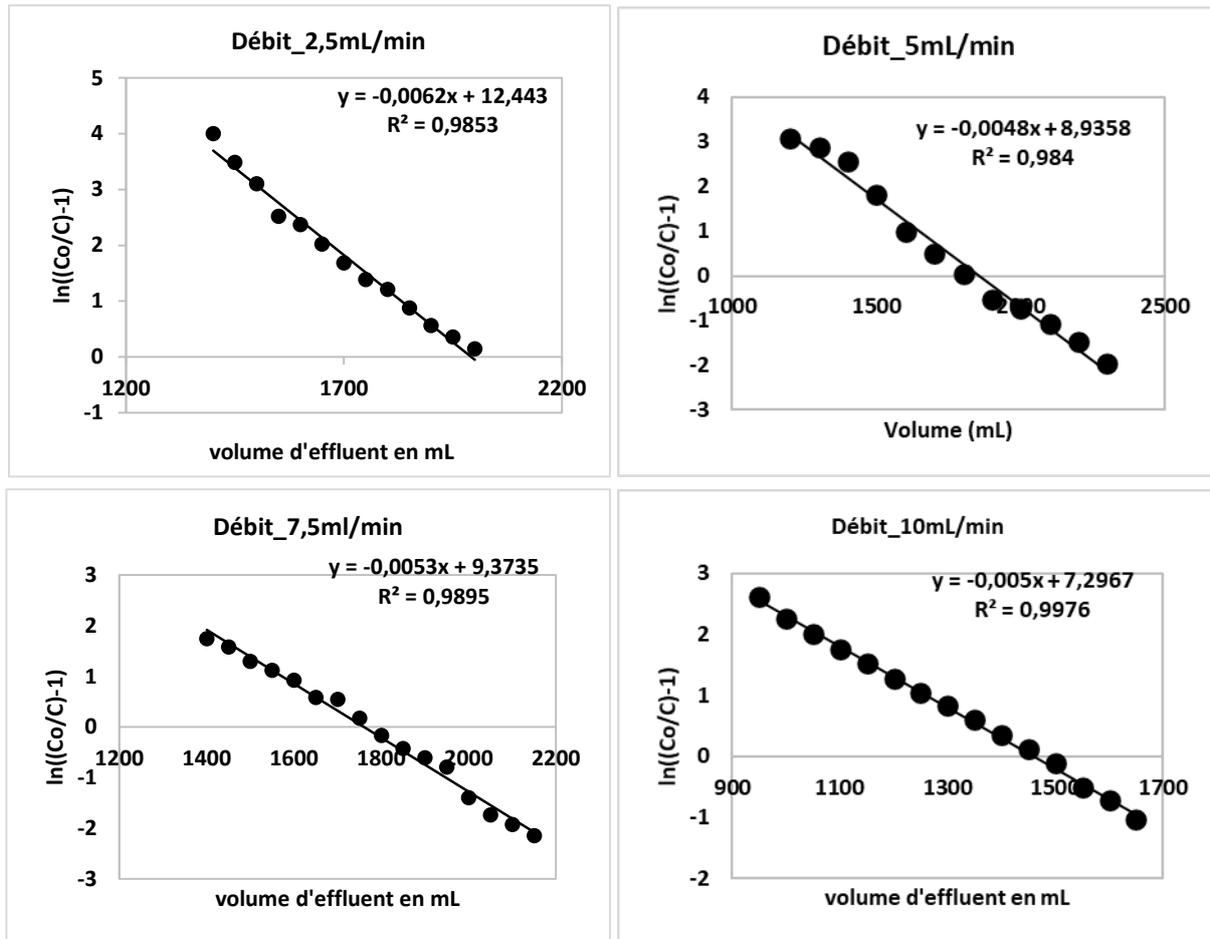


Figure V-8: Variation de $\ln((C_0/C)-1)$ en fonction du volume pour les différents débits.

Les courbes obtenues par application du modèle de Thomas, figure V-8 peuvent être modélisées par des droites avec des coefficients de régression variant de 0,984 à 0,998 confirmant ainsi la représentativité du modèle appliqué à notre système de filtration dans le cas de la variation de débit. Les données de sorption du Pb^{2+} déduites du modèle en faisant varier le débit volumétrique sont rassemblées dans le tableau V-5.

Tableau V-5 : Paramètres d'adsorption du Pb^{2+} déduits par le modèle de Thomas pour les différents débits.

Hauteur lit filtrant (Z)	Masse support (m_{brique})	Débit (F)	Constante de Thomas K_{th}	Capacité d'adsorption (Q_{eq})	Capacité d'adsorption (Q_{exp})	Y	R^2
Cm	g	mL/min	mL/(mg.min)	mg/g	mg/g	%	
7,5	7,40	2,5	0,16	30,5	30,3	69,7	0,9853
	7,16	5,0	0,24	26,2	26,9	54,8	0,9840
	7,18	7,5	0,38	25,8	25,5	60,5	0,9895
	7,17	10,0	0,50	20,4	20,3	65,8	0,9976

L'applicabilité du modèle de Thomas est également confirmée par les valeurs de Q_{eq} déterminées par ce modèle, très proches des valeurs expérimentales. On observe que lorsque le débit augmente de 2,5 à 10 mL/min la capacité de fixation du Pb^{2+} obtenue expérimentalement diminue de 30,3 à 20,3 mg/g en accord avec celles estimées par le modèle de Thomas qui diminuent également de 30,5 à 20,4 mg/g. Ces résultats expérimentaux et calculés confirment qu'à un faible débit de filtration l'adsorption de Pb^{2+} sur le support zéolite augmente en raison d'un temps de contact plus important entre le soluté et les sites actifs de la zéolite. On observe aussi sur la courbe d'adsorption en fonction du volume une rupture de pente comme dans le cas de la hauteur 12,5 cm vu précédemment, qui montrerait que pour ce débit très lent, la diffusion dans la couche interne se ferait aussi justifiant une capacité plus élevée. Pour les débits 5 et 7,5 mL/min les capacités sont proches. Pour 10 mL/min la saturation ne serait pas totale.

Au final, si le modèle de Thomas permet d'évaluer la capacité de fixation de la brique-zéolite en colonne puis, déterminer le rendement d'élimination des ions métalliques à l'état final de la réaction et ensuite optimiser le débit pour un meilleur rendement, celui-ci ne permet pas d'évaluer les paramètres d'absorption en régime dynamique. Ainsi le modèle « Bed Depth Service Time » (BDST) a été appliqué afin d'évaluer la capacité d'adsorption dynamique et la hauteur minimale du lit d'adsorbant pour que la concentration de l'effluent de sortie soit au plus égale à 5% de la concentration initiale de l'effluent au temps $t = 0$, et ainsi établir une relation entre la hauteur et le temps de service de la colonne.

V-2.2. Modèle « BDST » (Bed Depth Service Time) selon Bohart et Adams (1920)

Afin de concevoir des colonnes à l'échelle d'un pilote de filtration, nombreux auteurs [10-13] ont appliqué plusieurs modèles mathématiques, en particulier l'équation de Bohart et Adams [3]. Ces auteurs ont établi différentes équations en supposant que l'on ait une couche de saturation d'adsorption en régime dynamique sur le support solide [3,13], que l'équilibre d'adsorption soit réalisé sur chaque grain et que l'on puisse s'affranchir de la réaction inverse de désorption. Ils proposent ainsi l'équation V-7 :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = -K_{ads} C_0 t + K_{ads} N_0 \frac{h}{v} \quad (V-7)$$

Hutchins, (1973) [14] puis Vijayaraghavan et al., (2006) [15] ont proposé une modification de l'équation de Bohart et Adams, en étudiant l'influence de différents paramètres opérationnels (hauteur de la colonne, débit,...). L'équation obtenue est plus simple et peut être facilement linéarisée en tenant compte :

- de la hauteur du lit filtrant en découpant la colonne de hauteur h (en cm) en tranches d'adsorbant dx ;
- du temps de l'expérience (t en min).

En supposant que la diminution de la capacité d'adsorption par unité de volume de l'adsorbant (lit fixé) N_o en fonction du temps $\frac{\partial N_o}{\partial t}$ soit proportionnelle à la vitesse

d'adsorption k_{ads} suivant l'équation V-8:

$$\frac{\partial N_o}{\partial t} = k_{ads} N_o C \quad (V-8)$$

Hutchins, (1973) [14] a établi une équation V-9 basée sur une relation linéaire entre la hauteur de la colonne (h en cm) et le temps de service (t en min) appelée « Bed Depth Service Time » ou « BDST » :

$$t = \frac{N_0}{C_0 v} h - \frac{1}{k_{ads} C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \quad (V-9)$$

avec N_0 , la capacité d'adsorption par unité de volume de la colonne (mg/l) ; v , la vitesse linéaire de déplacement d'une tranche de volume dv de l'effluent dans la colonne (en cm/min) déterminée à partir du rapport de débit F (cm³/min) sur la section S (cm²) de la colonne ; k_{ads} , la constante de vitesse d'adsorption (L/(mg.min)) ; C_0 et C_t , les concentrations du soluté au temps t , en entrée et en sortie de colonne, respectivement.

La hauteur critique du lit adsorbant (h_0) correspond à la hauteur minimale du lit d'adsorbant pour qu'une concentration de soluté à la sortie de la colonne soit égale à 5% de la concentration de soluté au départ (concentration initiale au temps $t = 0$). Cette hauteur critique (h_0) a été déterminée en prenant $t = 0$ et $C_t = 0,05C_0 = C_{0,05}$ dans l'équation (V-9). On rappelle que $t = 0$ est le temps où la première goutte d'effluent a traversé la colonne. Ainsi, on obtient l'équation V-10 :

$$h_0 = \left(\frac{v}{K_{ads} N_0} \right) \ln \left(\frac{C_0}{C_{0,05}} - 1 \right) \quad (V-10)$$

V-2.2.A. Application du Modèle « BDST » (Bed Depth Service Time) selon Bohart et Adams à la variation de la hauteur de la colonne

Le modèle BDST, appliqué aux données expérimentales obtenues pour différentes hauteurs d'adsorbant, utilise principalement les trois paramètres fondamentaux du temps de service de la colonne déjà définis précédemment : t_b , $t_{50\%}$ et t_e . Ces temps de service correspondent aux temps de fonctionnement de la colonne quand la concentration de l'effluent à la sortie de la colonne est respectivement égale à 5%, 50%, et 90% de la concentration initiale. Le temps de fonctionnement pour lequel la concentration du soluté à l'effluent atteint 50% de la concentration initiale s'obtient en remplaçant C_t dans l'équation de Hutchins (V-9) par $\frac{1}{2} C_0$. On alors obtient l'équation V-11 :

$$t_{50\%} = \frac{N_0 h}{C_0 v} \quad (V-11)$$

Les temps de fonctionnement de colonne t_e , $t_{50\%}$ et t_b en fonction de la hauteur (h) de remplissage de la colonne sont représentés sur la figure V-9.

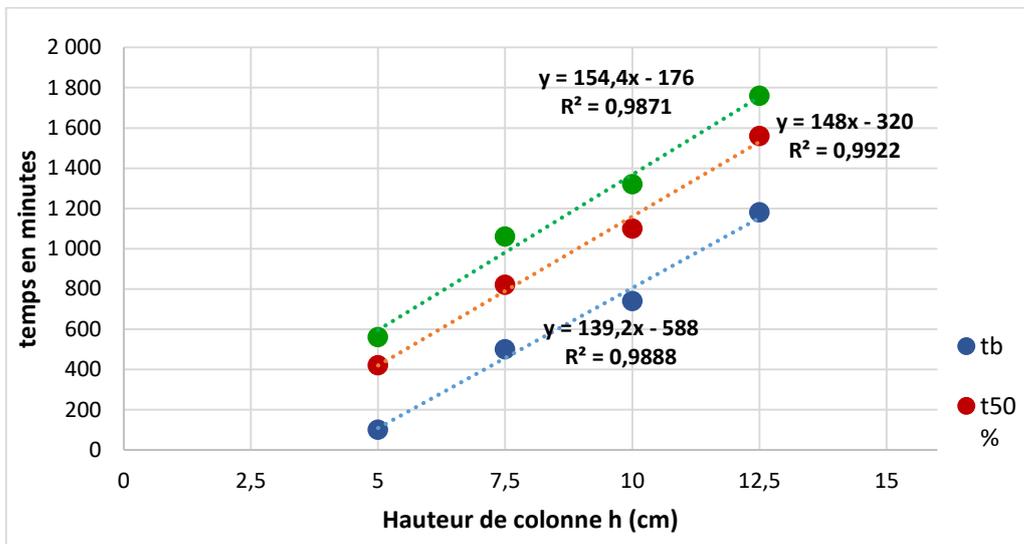


Figure V-9 : les temps de service t_e (en vert), $t_{50\%}$ (en rouge) et t_b (en bleu) en fonction de la hauteur de la colonne.

La figure V-9 montre une corrélation entre les temps de service et les hauteurs de la colonne, en accord avec l'équation de Hutchins avec des coefficients de corrélation variant de 0,987 à 0,992. Néanmoins l'ordonnée à l'origine étant différente de 0, la capacité d'adsorption volumique ou dynamique N_0 (mg/L) et la constante de vitesse d'adsorption K_{ads} (L/(mg.min)) ont été déterminés à partir de l'équation V-9 ($t = f[\ln(C_0/C_t-1)]$). K_{ads} est déterminé à partir de la pente et N_0 à partir du point ordonné-origine (tableau V-6).

Tableau V-6 : Paramètres d'adsorption de Pb^{2+} par le modèle BDST.

h	Masse support (m_{brique})	Débit (F)	Capacité dynamique (N_0) moyenne	K_{ads}	h_0
cm	g	mL/min	g/L	L/(mg.min)	cm
5,0	4,3	2,5	13,8	0,16±0,01	5,1
7,5	7,4	2,5	18,4	0,15±0,03	4,2
10,0	9,3	2,5	18,1	0,11±0,02	5,7
12,5	11,5	2,5	20,5	0,15±0,03	3,7

La capacité d'adsorption volumique N_0 est calculée au temps $t_{50\%}$ car plus précis que t_e et t_b . Les valeurs de N_0 obtenues varient de 13,8 g/L à 20,5/L pour un débit constant $F = 2,5$ mL/min. On remarque comme dans le modèle de Thomas une différence significative entre les capacités pour les hauteurs 5 et 7,5 cm. Cette

différence peut s'expliquer avec la valeur h_0 (valeur moyenne $4,8 \pm 0,9$ cm), hauteur minimale du lit d'adsorbant pour que la concentration de l'effluent de sortie soit égale à 5% de la concentration initiale de l'effluent au temps $t_b=0$. La valeur h_0 déduite du modèle est très proche de la première hauteur d'adsorbant étudiée (5 cm) et donc à ce niveau une partie de l'adsorbant est saturée et les ions Pb^{2+} ne sont plus totalement adsorbés. Il est donc nécessaire, pour optimiser la colonne, que h soit supérieur à h_0 . Ce résultat justifie ainsi les capacités plus faibles expérimentales ou calculées par les deux modèles pour la hauteur 5 cm. Pour la hauteur 12,5 cm, on observe un h_0 plus petit, ceci est dû à ce que la capacité d'adsorption a augmenté en raison de la diffusion dans la couche interne comme nous avons vu dans l'étude avec le modèle de Thomas. Les valeurs de k_{ads} sont calculées à partir de l'équation générale et varient peu avec la hauteur du remplissage $k_{ads} = 0,14 \pm 0,03$ L/(mg.min) La capacité dépend du nombre de sites actifs par unité de volume de la colonne.

Ces résultats concordent avec ceux obtenus par Allahdin et *al.*, (2014 [16]) qui montrent : (i) que les courbes représentant t_b , $t_{50\%}$ et t_e en fonction de la hauteur de la colonne sont des droites et quasi parallèles démontrant ainsi l'applicabilité du modèle ; (ii) qu'il existe une zone d'adsorption de hauteur h_z qui varie peu pour un débit constant ; et (iii) que le temps (t_b) où le front de saturation apparaît ne dépend que de la hauteur de colonne. Pour une hauteur de colonne $h > h_0$ la capacité d'adsorption de l'adsorbant dépend peu de la hauteur de remplissage.

V-2.2.B. Application du Modèle « BDST » selon Bohart et Adams pour différents débits de filtration

Afin de suivre l'évolution du front d'adsorption dans la colonne, nous avons appliqué le modèle BDST de Bohart et Adams en faisant varier le débit de la filtration de solution de Pb^{2+} de 2,5 ; 5,0 ; 7,5 et 10,0 mL/min avec une hauteur constante de 7,5 cm du lit adsorbant. L'influence de la variation de débit a été évaluée en traçant les temps de service de la colonne t_b , $t_{50\%}$ et t_e en fonction de l'inverse de la vitesse linéaire d'écoulement en cm/min et représentée sur la figure V-10.

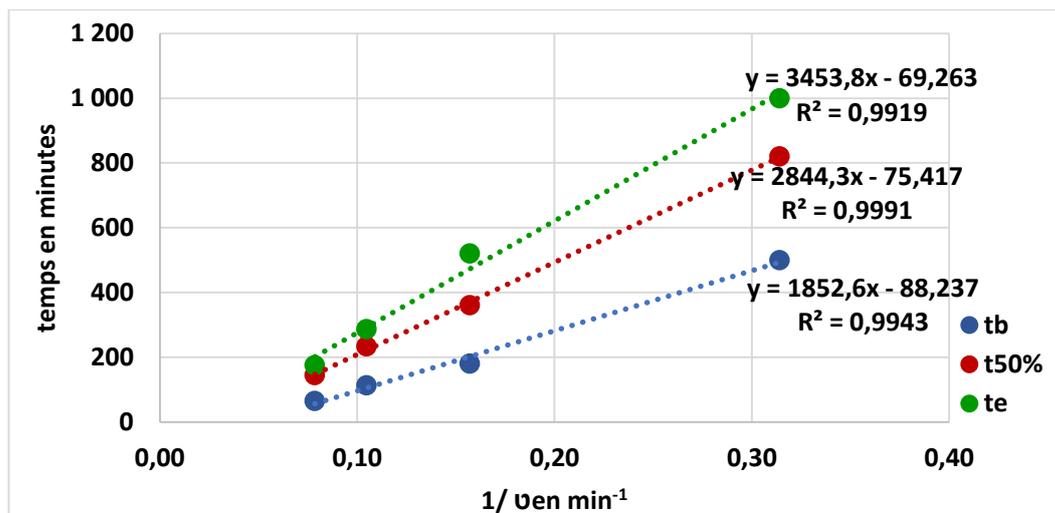


Figure V-10 : Variation de temps de service de la colonne en fonction de l'inverse de la vitesse.

Les droites pour tous les temps de service en fonction de $1/v$ ont des coefficients de régression variant entre 0,992 à 0,999 démontrant l'applicabilité du modèle BDST à notre système (figure V-10). Ainsi, pour plus de précision certains paramètres déduits du modèle BDST seront calculés au temps $t_{50\%}$ en raison de la bonne précision à cet instant sur la variation de la concentration du soluté. Les résultats obtenus du modèle BDST sont rapportés dans le tableau V-7.

Tableau V-7 : Paramètres d'adsorption de Pb^{2+} déduits par le modèle de BDST pour les différents débits de filtration.

Hauteur lit filtrant (Z)	Masse support (m_{brique})	Débit (F)	Capacité dynamique (N_0) moyenne	K_{ads}	h_0	R^2
cm	g	mL/min	g/L	L/(mg.min)	cm	
7,5	7,40	2,5	18,1	0,73	1,27	0,995
	7,16	5,0	15,8	0,82	2,63	
	7,18	7,5	16,2	0,67	3,80	
	7,17	10,0	12,7	0,70	5,07	

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption volumique N_0 obtenue par le modèle de BDST en faisant varier le débit avec une hauteur de lit filtrant de 7,5 cm varie peu pour les débits 2,5 et 7,5 ml/mn : $N_0=16,7\pm 1,2$ g/L. Cette valeur de N_0 reste proche de celles obtenues dans le cas de la variation de la hauteur du lit pour cette hauteur 18,4 g/L et 18,1g/L. Pour le débit 2,5 mL/min N_0 est supérieur en raison de l'adsorption complémentaire par diffusion dans la couche interne. Au contraire pour le débit 10mL/mn la saturation n'est pas totale et N_0 est plus petit.

Les constantes de vitesse K_{ads} sont légèrement plus élevées avec la variation des débits (tableaux V-5 et V-7). Au contraire la hauteur minimale d'adsorbant (h_0), pour que la concentration de l'effluent de sortie soit inférieure à 5% C_0 varie fortement avec le débit, allant de 1,27 à 5,07 cm lorsque le débit varie de 2,5 mL/min à 10 mL/min contrairement à la valeur de hauteur minimale obtenue dans le cas de la variation de la hauteur pour des valeurs supérieures à 5 cm. Pour la hauteur h_0 correspondant au débit 2,5mL/mn cette valeur est faible en raison d'une augmentation de l'adsorption par la diffusion complémentaire dans la couche interne.

Un faible débit de filtration est favorable à l'adsorption car il augmente le temps de contact solution/solide et donc diminue la hauteur minimale h_0 de la zone d'adsorption.

V-2.3. Comparaison des résultats obtenus par les modèles mathématiques de Thomas et de BDST

Nous comparons ici les modèles de Thomas et BDST utilisés pour modéliser les données expérimentales sur colonne. D'après la littérature ces modèles sont basés sur deux hypothèses :

- Le modèle Bohart et Adams est basé sur l'hypothèse que l'on a une couche d'adsorption en régime dynamique sur le support solide et donc les interactions entre le soluté et l'adsorbant dépendent de la vitesse selon l'expression mathématique V-12 :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = K_{asd} C(Q_0 - Q) \quad (V-12)$$

Lorsque le système (soluté-adsorbant) atteint l'état d'équilibre chimique, la quantité de soluté fixée ne varie plus ou varie très lentement en fonction de temps. L'expression mathématique de BDST se réduit donc à une relation irréversible entre la solution et l'adsorbant : $Q = Q_0$.

- Le modèle de Thomas est basé sur l'hypothèse que l'adsorption est décrite par un mécanisme faisant intervenir une réaction du pseudo-second ordre et que la

réaction inverse de désorption suit une réaction du pseudo-premier ordre. L'équation peut donc s'écrire de la façon suivante (Eqn V-13) :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = k_2 C(Q_e - Q) - k_1 Q \quad (\text{V-13})$$

Où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre et k_1 est la constante de la réaction inverse du pseudo-premier ordre. Ainsi, l'état d'équilibre du système dépend des constantes de vitesse. Si la réaction inverse est négligeable, $k_1 Q$ devient nul et les deux équations (V-12 et V-13) sont similaires.

Les deux modèles permettent d'atteindre les constantes de vitesse et d'évaluer la capacité de fixation en unités différentes :

- la quantité maximale adsorbée Q_{eq} en mg/g dans le cas du modèle de Thomas ;
- la capacité d'adsorption par unité de volume N_0 en g/L dans le cas du modèle BDST.

Ainsi, à l'équilibre, N_0 et Q_0 sont reliés par la relation V-14 :

$$N_0 h S = Q_0 M \quad (\text{V-14})$$

M étant la masse d'adsorbant en g pour une hauteur h d'adsorbant en cm et S la surface du lit en cm^2 .

La différence principale entre ces deux modèles tient principalement dans la forme caractéristique des isothermes d'adsorption :

- Le modèle BDST suppose une isotherme rectangulaire qui correspond à une adsorption dans laquelle interviennent les interactions adsorbat-adsorbant (lien faible), mais aussi adsorbat-adsorbat (lien fort). On peut donc observer une adsorption coopérative de molécules.
- Le modèle de Thomas suppose une isotherme de Langmuir qui correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbat à la surface. Ce modèle considère que la surface comporte des sites d'adsorption qui sont tous identiques.

Il a été montré que l'isotherme de Langmuir ressemble à l'isotherme rectangulaire si $b > 1$, (b étant la constante de Langmuir) ; c'est-à-dire si la réaction est considérée

comme « favorable » et dans ce cas les expressions mathématiques de ces 2 modèles sont voisines.

A partir de la relation qui lie N_0 et Q_0 , nous avons calculé une capacité de fixation moyenne Q_0 (noté $Q_{\text{calculé}}$) et comparé sa valeur obtenue avec les capacités de fixation obtenues expérimentalement par les modèles de Thomas et BDST (Tableau V-8).

Tableau V-8 : Comparaison des résultats obtenus à partir des modèles Thomas et BDST.

Valeurs exp.		Thomas		BDST			
Hauteur (cm)	Q_{exp}	K_{th}	Q_{eq}	K_{ads}	N_0	$Q_{\text{calculé}}$	h_0
	(mg/g)	mL/(mg.min)	(mg/g)	mL/(mg.min)	(g/L)	(mg/g)	(cm)
5	24,8	0,165	24,1	$0,14 \pm 0,03$	13,8	24,6	$4,8 \pm 0,9$
7,5	29,0	0,119	28,5		18,4	28,7	
10	30,1	0,102	29,5		18,1	29,8	
12,5	33,9	0,106	33,2		20,5	34,3	
Débit (mL/min)	Q_{exp}	K_{th}	Q_{eq}	K_{ads}	N_0	$Q_{\text{calculé}}$	h_0
2,5	30,3	0,16	30,5	$0,67 \pm 0,82$	18,1	28,2	1,27
5	26,9	0,22	26,3		15,8	25,5	2,63
7,5	25,5	0,38	25,8		16,2	26,1	3,80
10	20,3	0,50	20,4		12,7	20,4	5,07

On peut remarquer que les capacités obtenues expérimentalement sont voisines de celles à l'équilibre déterminées par les 2 modèles. Ces résultats montrent ainsi que les deux modèles appliqués sont quasi similaires, excepté pour les constantes. Le modèle BDST permet d'accéder à la hauteur minimale du lit fixé h_0 , qu'il est nécessaire de connaître pour une utilisation optimale du procédé d'adsorption sur colonne.

Notons que ces deux modèles appliqués aux données expérimentales ne permettent pas d'évaluer la zone d'adsorption. La hauteur de cette zone par le modèle BDST reste difficile à déterminer avec la distance horizontale entre les droites correspondant à la zone d'échange. Ainsi, à partir de ces données expérimentales, une évaluation mathématique de formation et du mouvement de la zone d'adsorption a été étudiée dans les paragraphes suivants..

V-2.4. Evaluation des paramètres de la zone d'adsorption

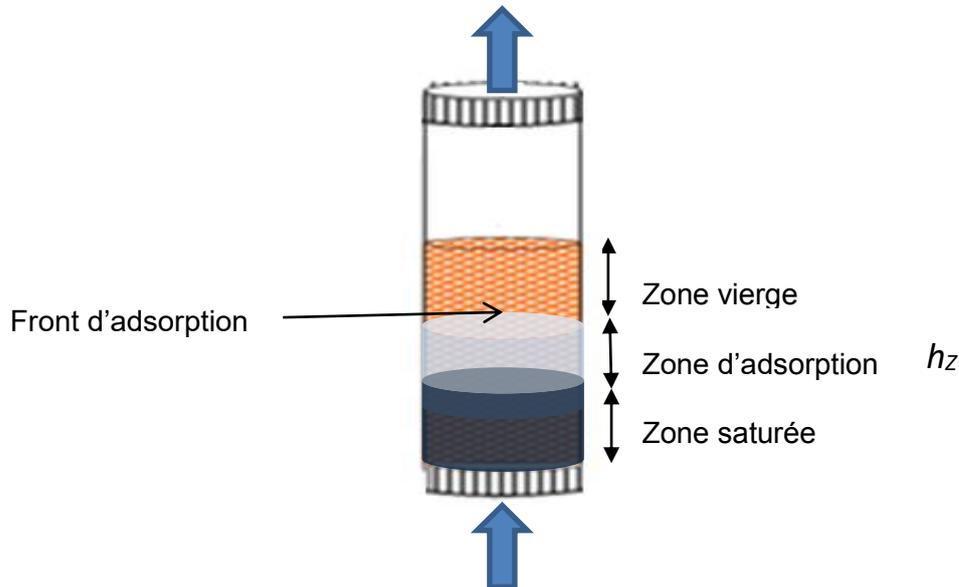


Figure V-11 : Représentation des différentes zones d'adsorption du lit adsorbant durant la filtration.

La figure V-11 représente la localisation des différentes zones d'adsorption du lit adsorbant et leurs niveaux de saturation. Contrairement à plusieurs études [16], la percolation de la colonne s'est faite de bas en haut pour mieux garantir la saturation du volume poreux de la brique-zéolite. Ainsi, durant la percolation, la saturation du lit adsorbant commence en bas de la colonne et se déplace vers le haut du lit. Il s'installe donc une bande étroite appelée front d'adsorption dans laquelle les ions métalliques en solution sont adsorbés. Ainsi l'extrémité supérieure de la zone d'adsorption appelée le front d'adsorption progresse vers le haut du lit adsorbant durant le temps $t < t_b$. Finalement, la zone d'adsorption va atteindre le haut de la colonne à $t = t_b$ et la concentration en soluté dans l'effluent de sortie commence à augmenter à $t > t_b$.

Ainsi, à partir des données expérimentales d'étude de la colonne, nous pouvons évaluer mathématiquement la formation et le mouvement du front d'adsorption.

Pendant le temps $t < t_b$, la concentration du soluté dans l'effluent est quasi nulle avec une zone d'adsorption notée h_z qui s'installe dans le lit filtrant. Le temps nécessaire à la saturation de la zone d'adsorption est déterminé durant le « breakthrough » c'est-à-dire entre t_b et t_e (Eqn V-15) :

$$t_z = \frac{V_s}{F} \quad (V-15)$$

Où V_s correspond au volume total de solution traitée entre les temps t_b et t_e et F le débit de la filtration en ml/min. ($t_z = t_e - t_b$).

Le temps requis pour que la zone d'adsorption s'installe et disparaisse complètement du lit adsorbant est donné par l'équation V-16 :

$$t_e = \frac{V_e}{F} \quad (V-16)$$

Avec V_e , le volume de solution traitée entre les temps $t = 0$ et t_e ; c'est à dire quand $C_t = 90\% C_0$.

La vitesse de déplacement U_z de la zone d'adsorption (déplacement du front d'adsorption) dans le lit adsorbant est donnée par l'équation V-17 :

$$U_z = \frac{h_z}{t_z} = \frac{h}{t_e - t_f} \quad (V-17)$$

Où h_z est la hauteur de la zone d'adsorption, h la hauteur du lit d'adsorbant, t_f le temps théorique pour saturer totalement la zone d'adsorption après que l'équilibre soit établi. t_f peut être déterminé à partir de l'équation V-18 :

$$t_f = (1 - f)t_z \quad (V-18)$$

Avec f la fraction de soluté à adsorber pour que la zone d'adsorption soit totalement saturée après l'équilibre. f se calcule à partir de l'expression V-19 :

$$f = \frac{S_z}{S_{max}} = \frac{\int_{V_b}^{V_e} (C_0 - C_t) dV}{C_0(V_e - V_b)} \quad (V-19)$$

où C_0 est la concentration initiale (mg/L) ; C_t , la concentration du soluté à un temps t (mg/L) ; V_b , le volume total de solution filtrée jusqu'au temps t_b c'est-à-dire quand $C_t = 0,05 C_0$; S_z , la quantité de soluté adsorbée dans la zone d'adsorption entre t_b et t_e et S_{max} , la quantité totale du soluté qui serait adsorbée dans la zone d'adsorption si l'adsorption était totale.

Le pourcentage total de saturation de la zone d'adsorption est obtenu par la relation V-20 :

$$\% \text{ saturation} = \frac{h + (f - 1)h_z}{h} \times 100 \quad (\text{V-20})$$

Les différents paramètres de la zone d'adsorption sont déterminés dans le cas de la variation de la hauteur et des débits de filtration.

V-2.4.A. Paramètres de la zone d'adsorption : variation de la hauteur

Les paramètres de la zone d'adsorption calculés à partir des données expérimentales obtenues dans le cas de la variation de la hauteur sont donnés dans le tableau V-9.

Tableau V-9 : Influence de la hauteur de la colonne sur les paramètres de la zone d'adsorption.

Hauteur lit filtrant (h)	Débit (F)	U_z	t_z	h_z	t_f	t_e	Saturation
cm	mL/min	cm/min	min	cm	min	min	%
5,0	2,5	0,014	420	4,42	308	560	45,3
7,5		0,011	460	4,85	309	1020	56,6
10,0		0,010	480	4,73	305	1320	69,9
12,5		0,009	480	4,27	354	1760	74,9

Les résultats obtenus montrent que la hauteur de la zone d'adsorption dans la colonne reste sensiblement constante, $h_z = 4,6 \pm 0,3$ cm, lorsque les hauteurs du lit filtrant varient entre 5 et 12,5 cm dans la colonne. Ces résultats démontrent que lorsque la hauteur du lit filtrant h est supérieure à h_o (hauteur minimale du lit) il s'établit une zone d'adsorption de hauteur h_z dans laquelle les ions métalliques sont adsorbés. Cette zone évolue de bas en haut avec une vitesse de déplacement $U_z = 0,009 \pm 0,0014$ cm/min. Cette vitesse est indépendante de la variation de la hauteur du lit et reste constante. Sa faible valeur explique le temps de service, assez important, de la colonne. Les temps d'épuisement (t_z) et de saturation totale de la zone d'adsorption (t_f) restent également constants, en accord avec la vitesse de déplacement et la hauteur de la zone d'adsorption qui sont invariables.

Le pourcentage de saturation varie de 45,3 à 74,9 % pour des hauteurs d'adsorbant comprises entre 5 et 12,5 cm. Il faut remarquer que jusqu'au temps t_b , le rendement est quasiment de 100% et entre t_b et t_e le pourcentage dépend de la hauteur

de la colonne. Celui-ci augmente avec la hauteur en accord avec les données théoriques attendues à partir de l'équation (V-20).

V-2.4.B. Paramètres de la zone d'adsorption : variation de débit

Les différents paramètres de la zone d'adsorption calculés à partir des données expérimentales obtenues pour les différents débits de filtration sont consignés dans le tableau V-10.

Tableau V-10 : Influence du débit dans la colonne sur les paramètres de la zone d'adsorption.

Hauteur lit filtrant (h)	Débit (F)	U_z	t_z	h_z	t_f	t_e	saturation
cm	mL/min	cm/min	min	cm	min	min	%
7,5	2,5	0,01	500	5,92	292	1000	58,8
	5,0	0,02	320	6,75	165	521	53,7
	7,5	0,04	180	6,48	78	287	62,4
	10,0	0,06	110	6,86	55	175	54,3

Nous remarquons qu'en faisant varier le débit de filtration de 2,5 à 10 ml/min, U_z varie de 0,01 à 0,06 cm/min. Par conséquent, le temps de déplacement de la zone d'adsorption devient important quand le débit est faible. Ces résultats concordent avec les données expérimentales qui montrent un temps de contact faible lorsque le débit augmente. Par contre la hauteur de la zone d'adsorption reste quasi constante quelle que soit la vitesse de la filtration ; ce paramètre ne dépend donc ni de la hauteur du lit adsorbant, ni de la vitesse de filtration mais probablement de l'affinité du soluté avec l'adsorbant. Cette hauteur est supérieure à h_0 déterminé avec le modèle BDST, dans le cas de la variation de débit et h_0 mériterait d'être confirmé. La variation du pourcentage de saturation en fonction du débit n'est pas significative pour affirmer une influence du débit sur ce paramètre.

V-2.4.C. Paramètres de la zone d'adsorption : variation de la concentration

Les différents paramètres de la zone d'adsorption calculés à partir des données expérimentales obtenues pour les différentes concentrations initiales de Pb^{2+} de filtration sont consignés dans le tableau V-11.

Tableau V-11: Influence de la concentration du métal à filtrer dans la colonne sur les paramètres de la zone d'adsorption.

Concentration C_0	Hauteur lit filtrant (h)	Débit (F)	U_z	t_z	h_z	t_f	t_e	Saturation
mg/L	cm	mL/min	cm/min	min	cm	min	min	%
41	7,5	7,5	0,008	827	6,71	356	1280	61,4
81,		7,5	0,019	373	7,06	160	557	59,7
101		7,5	0,040	160	6,45	87	273	53,3

En faisant varier la concentration du métal de 401 à 101 mg/L, nous observons que la vitesse de déplacement de la zone d'adsorption U_z augmente et varie de 0,008 à 0,040 cm/min. Ces valeurs sont en accord avec le rapport $\Delta(Ct)/\Delta t$ déterminé expérimentalement qui augmente avec la concentration. Par conséquent, le temps de déplacement de la zone d'adsorption diminue lorsque la concentration augmente. Par contre, la hauteur de la zone d'adsorption reste quasi constante quelle que soit la concentration du métal. Ainsi, h_z est indépendant de la hauteur du lit adsorbant et de la concentration du métal à filtrer. L'influence de la concentration sur la variation de pourcentage de saturation dans la zone, montre que cette saturation diminue si la concentration augmente en accord avec le rendement trouvé au paragraphe V-1-2-C

V-2.5. Evaluation de la capacité d'adsorption de la brique-zéolite vis-à-vis des autres polluants métalliques

L'étude d'adsorption du plomb montre que la brique-zéolite est un bon adsorbant qui pourrait être élargi à d'autres métaux en vue de répondre aux problèmes posés par l'industrialisation et l'urbanisation qui sont responsables de la dispersion des métaux d'origine anthropiques dans l'air, les sols et les environnements aquatiques ayant des effets néfastes sur l'homme et la santé environnementale.

Dans ce paragraphe notre étude portera sur l'évaluation de la capacité d'adsorption de la brique zéolite lors de l'élimination de certains métaux (Cd^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+}) de solutions aqueuses dans des expériences en colonne.

La capacité d'adsorption des différents métaux sur la brique-zéolite activée en milieu alcalin avec la solution de NaOH 0,6 mol/L à 90°C pendant 6 jours a été comparée afin de montrer l'affinité de chaque métal vis-à-vis de l'adsorbant. A l'exception du fer,

l'étude d'adsorption des différents métaux a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites pour le plomb en utilisant le même dispositif sauf que des échantillons ont été prélevés à la sortie de la colonne à des intervalles de temps variables souvent guidés par les mesures de pH.

V-2.5.1. Expérimentation

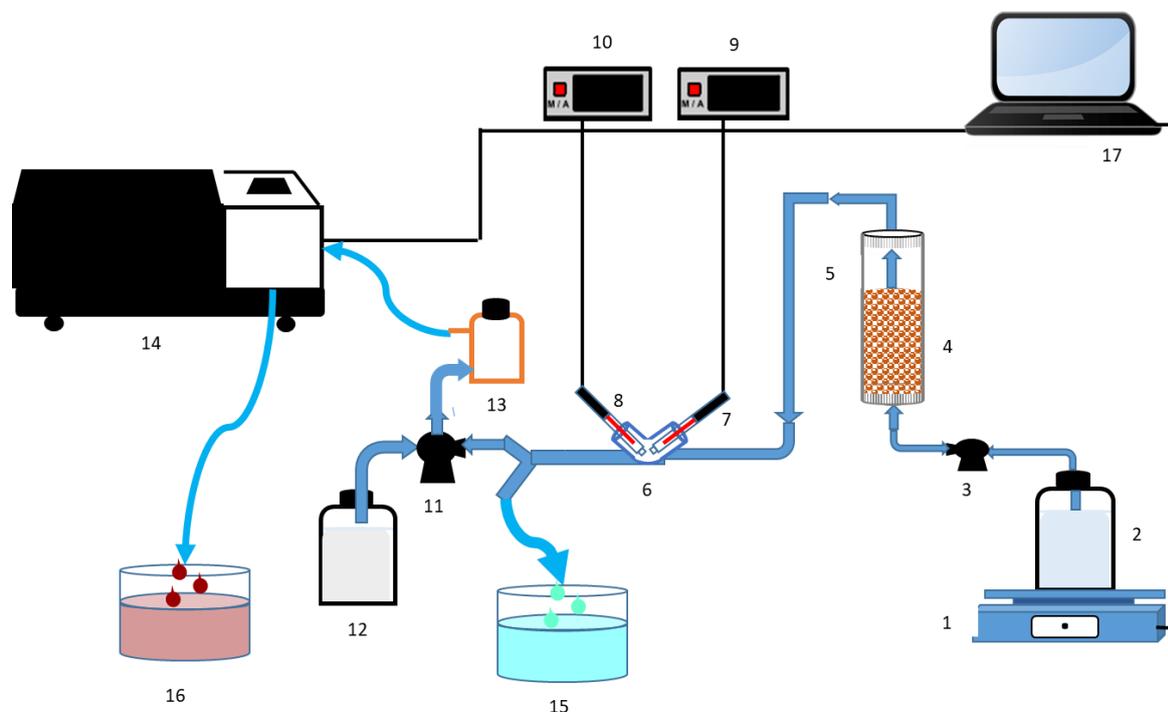
Les expériences d'adsorption ont été effectuées en percolation dans une colonne de diamètre intérieur de 12 mm (sauf dans le cas du fer où le diamètre était de 14 mm). La hauteur de la colonne est de 8,5 à 10 cm et les masses des adsorbants égales à $10,05 \pm 0,03$ g. Le débit de filtration a été maintenu constant : $5 \pm 0,1$ ml/min. Les ions métalliques étudiés sont les mêmes que ceux étudiés en batch en ajoutant le cuivre et retirant le zinc (absence de ce réactif pendant la période de mesure). Les concentrations des métaux étudiés sont équivalentes en mol/L à celles utilisées pour le fer (10 ppm en fer(II) soit $1,79 \times 10^{-4}$ mol/L) c'est-à-dire 20,1 ppm de Cd^{2+} , 10,0 ppm de fer, 11,4 ppm de Cu^{2+} , 10,5 ppm de Ni^{2+} , et 37,05 ppm de Pb^{2+} . Ce choix de la concentration initiale provient des données de terrain qui ont montré que les teneurs en fer (II) soluble dans les eaux souterraines de la RCA pouvaient atteindre 10 ppm ou plus.

Avant la filtration des solutions de métaux sur le média filtrant, 500 ml d'eau Milli-Q ont parcouru la colonne pour: (i) enlever toutes les fines particules susceptibles d'obstruer les pores du disque du verre fritté ; et (ii) éliminer l'excès de sodium sur la brique activée en zéolite.

Tous les produits chimiques utilisés dans cette étude sont de catégories analytiques : $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Prolabo), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Scharlau) et $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck).

Les solutions métalliques à traiter ont un pH variant de 5,5 à 6,5 en fonction de leur caractère acide. Durant l'expérimentation, les solutions synthétiques de chaque métal ont été percolées dans la colonne et les effluents collectés ont été analysés par ICP-AES excepté pour le fer. Il est important de signaler que dans le cas du fer (ions ferreux à 10 ppm), la précipitation due à une éventuelle oxydation du fer(II) par l'air en hydroxyde ferrique n'a jamais été observée. Nous signalons également que pour

l'expérience d'adsorption du fer(II), un spectromètre UV / visible permettant de suivre en continue la concentration de cet ion, a été utilisé. Ce dispositif est décrit par la figure V-12.



- | | |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Balance 2. Effluent d'entrée 3. Pompe péristaltique 4. Colonne en verre 5. Adsorbants (grains de brique) 6. Cellule à circulation en verre 7. Electrode de pH 8. Electrode de potentiel redox 9. pH-mètre | <ol style="list-style-type: none"> 10. Potentiomètre 11. Pompe péristaltique 12. Solution 1-10 chlorhydrate de phénanthroline 13. Cellule de mélange des solutions 14. Spectrométrie UV/Visible 15. Filtrat 16. Filtrat mélangé avec solution orthophénanthroline 17. Ordinateur (Logiciels : Kinetic-Online, Tiamo) |
|--|--|

Figure V-12 : Dispositif expérimental utilisé pour la régénération de Fe^{2+} .

Dans ce dispositif une partie connue de l'effluent de sortie est prélevée à l'aide d'une pompe péristaltique puis mélangée avec un volume connu de solution de 1-10 phénanthroline, envoyé dans le spectromètre UV/visible et analysé. La concentration de fer a été déterminée grâce à l'application de la loi de Beer-Lambert montrant une proportionnalité entre la concentration et l'absorbance mesurée. L'appareillage a été au préalable calibré avec des solutions étalon jusqu'à 10 mg/L. (courbe d'étalonnage en annexe 3).

V-2.5.2. Résultats expérimentaux

Dans les conditions expérimentales utilisées, l'adsorption des métaux (Cd^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+}) sur la brique activée en zéolite a été étudiée afin d'établir l'ordre d'affinité des métaux par rapport au support brique-zéolite. Les courbes du rapport C_t/C_0 en fonction des volumes de l'effluent sont représentées sur la figure V-13.

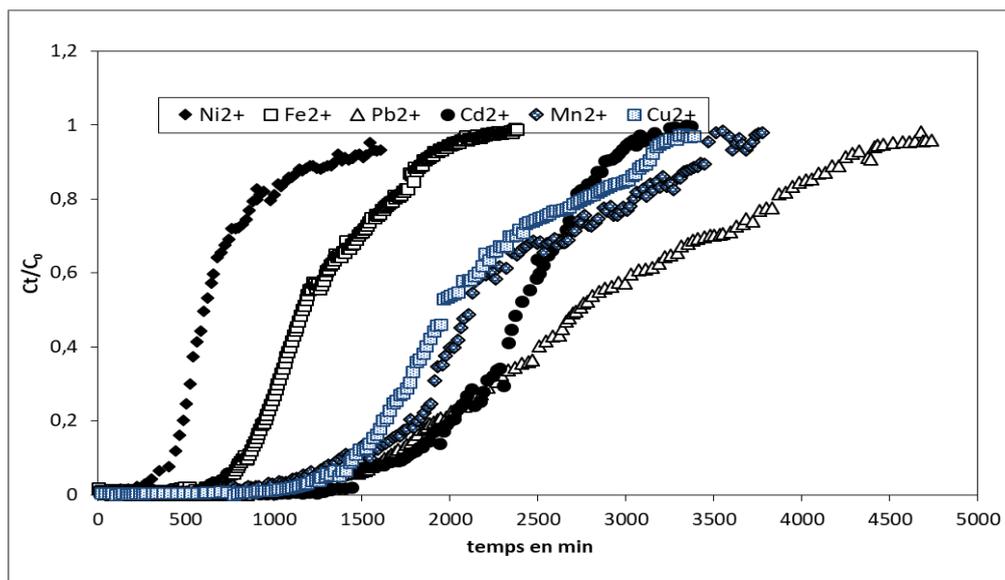


Figure V-13 : comparaison de l'affinité des différents métaux adsorbés sur la brique traitée.

A partir des équations décrites précédemment pour le plomb, la quantité de métaux fixés expérimentalement et les différents paramètres caractéristiques déduits de ces courbes sont regroupés dans le tableau V-12 : t_b et V_b (valeurs pour $C_t/C_0=0,05$), t_e et V_e (valeurs pour $C_t/C_0=0,90$) et $\Delta t = t_e - t_b$. La quantité fixée des différents métaux sur la brique-zéolite et les paramètres d'adsorption liés à la saturation de la colonne ont été comparés.

Tableau V-12 : Paramètres d'adsorption des métaux sur colonne.

Ions métalliques	Q_{exp}	t_b	V_b	t_e	V_e	Δt
	$\mu\text{mol/g}$	min	ml	min	ml	min
Pb^{2+}	268 ± 3	1362	7220	4248	22517	2886
Cd^{2+}	211 ± 3	1405	7309	2806	14596	1401
Cu^{2+}	201 ± 5	1293	6726	3130	16280	1837
Mn^{2+}	197 ± 6	1168	6075	3445	17918	2277
Fe^{2+}	120 ± 7	730	3650	1840	9200	1110
Ni^{2+}	60 ± 9	346	1731	1343	6717	997

A partir des valeurs obtenues de capacité d'adsorption, l'affinité des métaux (voir figure V-14) pour le média filtrant s'établit dans l'ordre suivant : $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+}$.

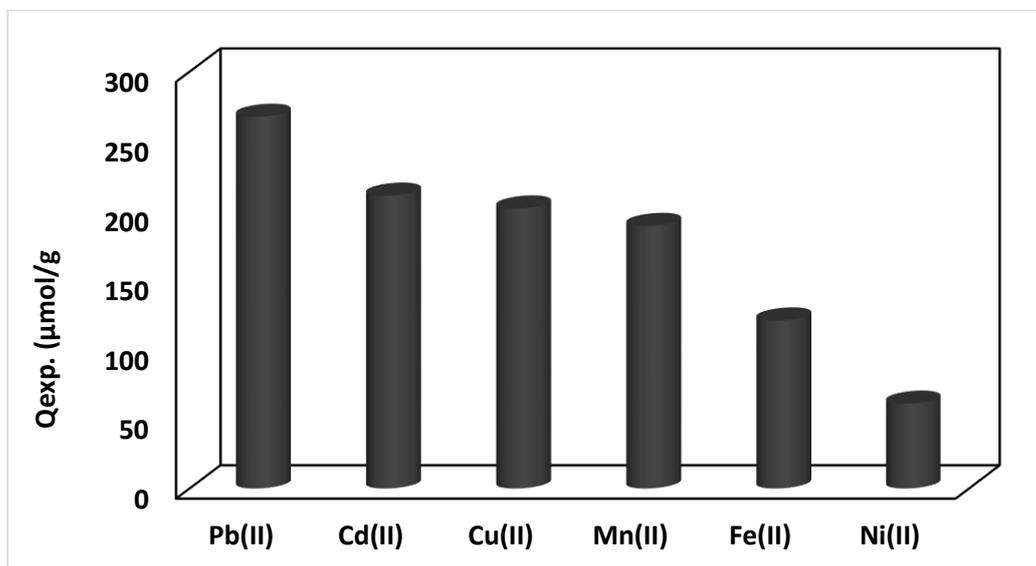


Figure V-14 : Quantité totale des métaux fixée par gramme sur la brique-zéolite

Ces résultats sont en adéquation avec ceux observés par la méthode en « batch » (Figure V-15). Elles concordent également avec l'étude d'Allahdin (2014) sur de la brique recouverte d'hydroxyde de fer, sauf pour le cuivre : $Pb^{2+} > Cd^{2+} \approx Zn^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$.

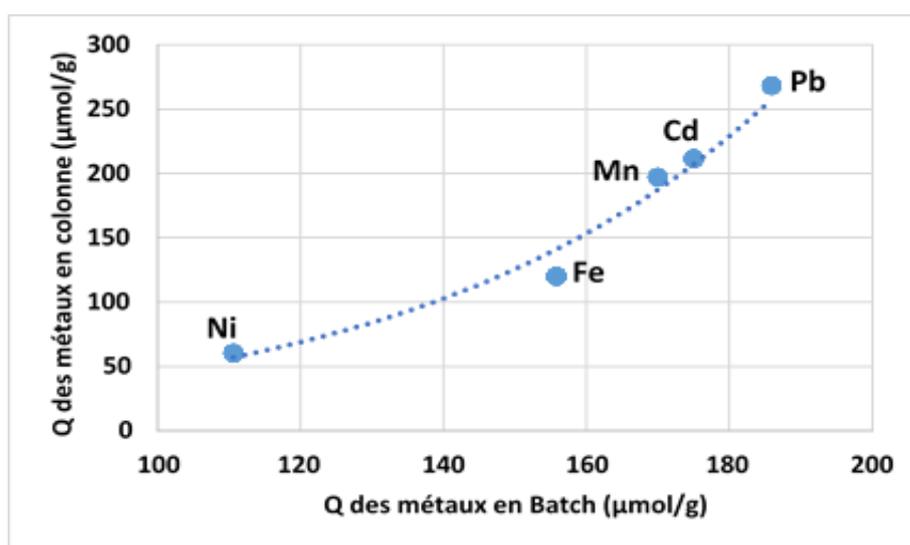


Figure V-15 : Comparaison des capacités de différents métaux par batch et colonne

L'application du modèle de Thomas donné par la formule (V-6) sur l'adsorption des cations métalliques montre comme dans l'étude précédente sur le plomb, une relation linéaire $\ln(C_t/C_0-1)$ en fonction du volume de solution (annexe 4). Les droites obtenues permettent de calculer la capacité théorique (Q_{calc}) et la constance d'adsorption (Tableau V-13).

Tableau V-13 : Paramètres d'adsorption des métaux décrit à partir du modèle de Thomas sur grains de brique-zéolite.

Ions métalliques	Modèle de Thomas						
	Masse brique g	Q_{total} μmol	Y %	$Q_{calc.}$ $\mu\text{mol/g}$	$Q_{exp.}$ $\mu\text{mol/g}$	K_{th} mL/mM.min	R^2
Pb²⁺	10,04	2690	60,4	268	268	29	0,990
Cd²⁺	10,04	2114	69,8	219	211	24	0,985
Cu²⁺	10,02	2018	62,6	197	201	22	0,995
Mn²⁺	10,02	1893	59,4	185	189	15	0,962
Fe²⁺	10,08	1217	53,0	108	121	38	0,996
Ni²⁺	10,04	611	44,7	52	61	26	0,961

Les résultats montrent une bonne représentativité du modèle de Thomas pour toutes les espèces métalliques étudiées. Les coefficients de régression sont compris entre 0,962 et 0,996 et la concordance entre les quantités déterminées expérimentalement ou calculées à partir du modèle est très satisfaisante.

Les constantes de vitesse dans le modèle de Thomas pour ces métaux décroissent dans l'ordre suivant : $K_{Fe} > K_{Pb} > K_{Ni} > K_{Cd} > K_{Cu} > K_{Mn}$. Cet ordre est assez différent de celui des quantités adsorbées et des constantes de vitesse de la brique avec dépôt de ferrihydrite ($K_{Ni} > K_{Cu} > K_{Fe} > K_{Cd} > K_{Pb}$) (Alladhin, 2014).

L'application du modèle de Bohart Adams sur les valeurs déduites expérimentalement des courbes d'adsorption des différents métaux nous permet d'utiliser l'équation V-21 simplifiée par Foo (2012 [17]) et en considérant $C_0/C_t \gg 1$ pour les valeurs de t comprises entre t_b et t_e :

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = -K_{ads} C_0 t + K_{ads} N_0 \frac{h}{v} \quad (V-21)$$

Cette équation présume que la vitesse d'adsorption varie avec la concentration de l'espèce adsorbée et la capacité résiduelle de l'adsorbant. Les paramètres N_0 et K_{ads} peuvent être déterminés en traçant la relation entre $\ln(C_0/C_t)$ et le temps (voir annexe 4). A partir de la capacité d'adsorption N_0 , exprimée en milligramme par litre d'adsorbant et l'application de l'équation V-14, la quantité de métal fixé (Q_0) par gramme d'adsorbant a été déduite. Dans le tableau V-14 est rassemblé les différents paramètres intervenant dans le modèle de BDST.

Tableau V-14 : Paramètres d'adsorption sur colonne des métaux, déduits à partir du modèle de BDST.

	Modèle BDST							
	Masse brique	Z	S	$Q_{exp.}$	N_0	Q_0	$K_{ads.}$	R^2
Cation métallique	g	cm	cm ²	μmol/g	μmol/l	μmol/g	L/mM.min	
Pb²⁺	10,04	8,7	1,13	268	252	250	14,5	0,982
Cd²⁺	10,04	9,0	1,13	211	203	206	14,6	0,985
Cu²⁺	10,02	8,5	1,13	201	192	191	22,2	0,993
Mn²⁺	10,02	8,2	1,13	188	186	188	17,1	0,984
Fe²⁺	10,08	10,0	1,54	120	117	115	33,6	0,986
Ni²⁺	10,04	8,5	1,13	60	60	57	51,9	0,988

Les coefficients de régression sont voisins de ceux obtenus avec le modèle de Thomas et varient entre 0,984 et 0,993. Bien que légèrement plus faibles, les quantités fixées suivent le même ordre que celui des valeurs expérimentales et des valeurs du modèle de Thomas ($Q_0Pb^{2+} > Q_0Cd^{2+} > Q_0Cu^{2+} > Q_0Mn^{2+} > Q_0Fe^{2+} > Q_0Ni^{2+}$).

L'ordre des constantes de vitesse obtenues à partir du modèle BDST est : $K_{Ni} > K_{Fe} > K_{Cu} > K_{Mn} > K_{Cd} > K_{Pb}$. Cet ordre est inversé par rapport aux constantes cinétiques des réactions d'adsorption en méthode batch. Il faut signaler que l'unité de la constante est l'inverse de celle obtenu en considérant l'équation du pseudo-second ordre (L/mM.min pour BDST et mM/g.min pour Thomas).

La capacité de divers adsorbants sur l'adsorption des différents métaux est comparée avec plusieurs résultats relevés dans la bibliographie (tableau V-15).

Tableau V-15 : Série d'affinité d'adsorption des métaux pour différents adsorbants.

Adsorbants	Ordres d'affinité	Références
Citrus paradise L.	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$	[18]
Déchets de tiges de raisins	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$	[19]
Sable revêtu d'oxyde de manganèse	$Pb^{2+} > Zn^{2+}$	[20]
Charbon activé	$Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}$	[21]
Biomasses fongiques	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$	[22]
Boues activées	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} \approx Cd^{2+} > Ni^{2+}$	[23]
Goethite	$Cd^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$	[24]
Oxyhydroxydes de fer pur	$Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$	[25]
	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$	[26]
Oxyde de fer déposé sur silice	$Ni^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$	[27]
Brique avec dépôt d'oxyhydroxyde de fer	$Pb^{2+} > Cd^{2+} \approx Zn^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$	[28]
Zéolites A et X	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$	[29]
Zéolites LTA et FAU	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$	[30]
Zéolites naturelles encapsulées à SiO_2	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$	[31]
Clinoptilolite	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$	[32]
Mordénite	$Mn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$	[33]
Chabazite	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$	[34]
Phillipsite	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$	
Brique recouverte de zéolite	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+}$	cette étude

Comme on peut le voir dans ce classement d'affinité, le plomb occupe généralement la première position, souvent suivi par le cadmium (pour la plupart des zéolites) ou le cuivre. Le zinc est toujours dans une gamme d'affinité inférieure et le nickel le plus souvent en dernière position d'affinité (pour adsorbant zéolite). Pagnanelli et al., (2003 [35]) et Veglio et al., (2002 [36]) ont rapporté que l'affinité des adsorbants-adsorbats reflétait les propriétés hydrolytiques des métaux. Chen C. et Wang J. (2007 [37]) ont rapporté que la biomasse adsorbait préférentiellement les ions doux (Pb^{2+} et Ag^+) puis les ions limites (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Co^{2+}) et les ions durs (Sr^{2+} et Cs^{2+}). Par ailleurs, l'électronégativité de Pauling a également été utilisée pour prédire la liaison des métaux aux matériaux biologiques [38]. Allahdin (2014) suggère que les changements des ordres d'affinité des métaux vis-à-vis de différents matériaux dépendent des différences des caractéristiques surfaciques ou extérieures des adsorbants considérés. Toutefois, si plusieurs auteurs ont essayé de justifier l'affinité d'adsorption des ions métalliques sur les adsorbants par les caractéristiques chimiques des ions métalliques, aucune explication claire n'a vraiment été trouvée.

V-2.5.3. Paramètres de la zone d'adsorption des différents métaux étudiés

Les informations obtenues par rapport aux paramètres de la zone d'adsorption vis-à-vis de Pb^{2+} ont également été élargies pour les autres métaux étudiés : Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} et Ni^{2+} (Tableau V-16).

Tableau V-16 : Comparaison des paramètres de la zone d'adsorption pour la brique-zéolite.

	Hauteur lit filtrant (h)	Débit (F)	U_z	t_z	h_z	t_f	t_e	saturation
cations métalliques	cm	mL/min	cm/min	min	cm	min	min	%
Fe^{2+}	10,0	5,0	0,0080	1110	8,9	597	1840	52,0
Cd^{2+}	9,0	5,2	0,0044	1438	6,4	775	2806	61,8
Pb^{2+}	8,7	5,3	0,0029	2772	7,9	1082	4134	64,6
Ni^{2+}	8,5	5,0	0,0088	997	8,8	378	1343	60,9
Mn^{2+}	8,5	5,0	0,0034	2264	7,8	863	3329	65,0
Cu^{2+}	8,5	5,0	0,0047	1837	6,8	839	3131	63,4

L'adsorption de différents métaux divalents sur la brique-zéolite à hauteur du lit $8,9 \pm 0,6$ cm et débit de $5,08 \pm 0,13$ mL/min montre que la vitesse de déplacement dans la zone d'adsorption (U_z) dépend du métal adsorbé. Il a été montré précédemment que le plomb a une plus forte affinité que les autres métaux avec la brique-zéolite, et on peut voir que la vitesse de déplacement dans la zone d'adsorption (U_z) est la plus faible : 0,0029 cm/min, ce qui implique que le temps de contact est plus long. Ce résultat de U_z pour le plomb est similaire à celui obtenu sur le support brique recouverte de ferrihydrite avec de plus une valeur plus élevée (0,123 cm/min), indiquant que la brique-zéolite peut être plus performante que la brique recouverte de fer. Pour montrer que U_z présente un effet important sur la quantité fixée, nous avons représenté la variation U_z en fonction de la quantité de métal fixée (Figure V-16).

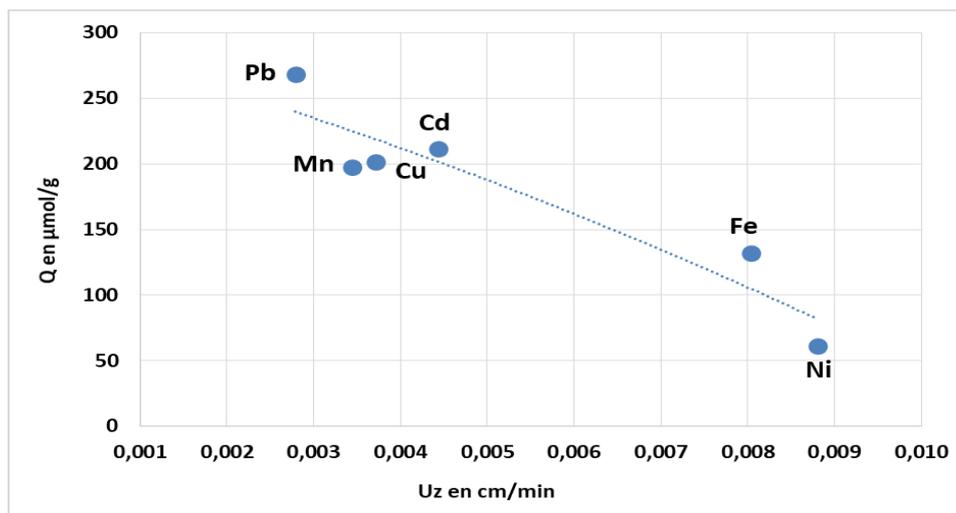


Figure V-16 : Corrélation entre la quantité totale fixée des métaux et la vitesse de déplacement de la zone d'adsorption.

Quand l'attraction du métal est faible, la vitesse de déplacement U_z est grande. Suivant l'échelle de U_z , on peut observer et classer en trois groupes de métaux : de 0,001 à 0,003 cm/min on trouve Pb, de 0,003 à 0,005 cm/min, Cd, Cu et Mn et de 0,007 à 0,009 cm/min, Fe et Ni. L'ordre de la vitesse de progression de la zone d'adsorption est similaire à celui obtenu pour l'affinité des métaux à partir du modèle de Thomas, excepté le Mn et le Cd qui sont permutés, mais proches

Sur une hauteur du lit d'adsorbant variant $8,9 \pm 0,6$ cm, les hauteurs de la zone d'adsorption h_z pour les métaux Cd, Cu, Mn et Pb varient entre 6,37 et 7,90 cm. Pour Ni et Fe les hauteurs varient entre 8,78 et 8,93 cm. Ainsi, cette hauteur est proche de la hauteur du lit de la colonne, ce qui pourrait expliquer leur plus faible affinité. Il est donc nécessaire pour ces 2 métaux de prendre une hauteur de colonne plus importante.

V-3. Régénération de la colonne

La régénération est considérée comme un critère clé pour juger de la faisabilité d'un adsorbant dans des applications pratiques [39]. Elle permet une réutilisation de support adsorbant après saturation dans un cycle d'adsorption/désorption. La désorption, nécessite l'emploi d'un éluant. Lorsque la concentration du métal en sortie d'une colonne à usage unique atteint une valeur, par exemple égale à 90% de la

concentration initiale, l'adsorbant devrait être remplacé. Le remplacement exige l'utilisation de nouvelles briques activées en zéolites et/ou le traitement de ces adsorbants saturés. Remplacer l'adsorbant imposerait son élimination après usage d'où des problèmes environnementaux et la fabrication de nouveaux adsorbants. Pour minimiser l'impact environnemental et la production énergivore de nouveaux adsorbants, la régénération de ces adsorbants offre donc une alternative indispensable. Nous avons vu précédemment que l'adsorption des éléments cationiques sur la brique recouverte de zéolite étaient une physisorption, donc sans changement de structure et donc théoriquement réversible.

Plusieurs techniques de régénération sont utilisées et se classent en deux catégories : thermique pour éliminer les gaz chimiquement adsorbés [40] et chimique [38]. La régénération chimique est généralement réalisée au moyen d'accepteurs ayant des propriétés complexantes (ex. EDTA) ou d'ions qui ont une affinité plus faible que les contaminants cationiques vis-à-vis de l'adsorbant, mais à forte concentration. L'EDTA qui peut être considéré comme un polluant organique est peu conseillé. Nous avons vu que les acides détruisaient la zéolite donc inutilisables et que les régénérants qui semblent les plus judicieux sont des sels de sodium (dont l'anion est peu complexant) qui permettront de rendre à la brique activée et saturée son état initial. Pour permettre la réaction d'échange d'ions, les ions Na^+ présent dans NaCl , NaHCO_3 , NaClO , NaOH etc. doivent être utilisés à des concentrations élevées pour permettre un déplacement de l'équilibre. De nombreux auteurs utilisent NaCl à pH basique pour régénérer les matériaux zéolitiques [41-44].

L'étude a d'abord concerné la régénération de la colonne saturée en ions ferreux avec les éluants NaCl , NaClO et NaOH puis a été généralisée à d'autres sels cationiques seuls ou en mélange.

V-3.1. Régénération de la colonne par différents éluants après saturation par les ions ferreux

Après saturation d'une colonne de 6,9 cm de hauteur contenant 8,07 g de brique recouverte de zéolite (0,6M NaOH), avec une solution d'ions ferreux à 10 ppm (en fer) et avec un débit de 5mL/min, l'éluion de Fe(II) a été effectuée grâce au dispositif de

filtration décrit dans ce chapitre (figure V-12) avec un débit d'éluant de 2mL/min. Après saturation de la colonne, un volume de 0,5 à 1 L d'eau est utilisé pour éliminer l'excès de fer dans l'eau en contact avec l'adsorbant. L'effluent aqueux a un pH légèrement acide, voisin du pH de la solution de fer (pH ~ 5). A ce pH en dessous du pH_{PZC} , il est nécessaire d'augmenter le pH de la brique pour revenir dans une zone de pH où l'adsorption est maximale. Deux types de traitement d'éluion ont été testés :

- éluion avec 500 mL d'une solution d'eau de javel ($NaClO$) diluée à 1/100 qui a un pH de 10,5 ;

- éluion avec 500 mL d'une solution de $NaCl$ à 1,5 mol/L, suivie d'une éluion avec 500 mL de $NaOH$ à 0,01 mol/L permettant de ramener le pH vers 10-11. Signalons que plusieurs auteurs utilisent cette association pour régénérer une colonne de zéolite (sépiolite) utilisée pour l'élimination de $Pb(II)$ [42, 44].

Des essais ont également été réalisés pour remplacer la solution d'hydroxyde de sodium par une solution de bicarbonate de sodium afin de limiter les valeurs de pH et éviter une précipitation d'hydroxydes.

La colonne est ensuite rincée avec 1L d'eau à un débit de 8 mL/min et le pH redevient égal à celui de la brique avant adsorption (9-9,5).

L'appareillage utilisé (figure V-11) permet de suivre en continu la concentration du fer(II) de l'effluent de sortie, durant les périodes de fixation et d'éluion. L'effluent de sortie et l'éluant ayant des matrices différentes, les solutions de calibration sont différentes selon l'effluent.

La figure V-17 représente les courbes d'évolution de la concentration de fer désorbée en fonction du volume d'éluant. Les concentrations maximales atteignent des valeurs plus élevées avec $NaCl$ qu'avec l'eau de Javel. Des essais avec d'autres métaux que le fer, ont montré que la concentration du fer dans l'éluant doit être beaucoup plus élevée, et que la détection par colorimétrie avec l'orthophénanthroline n'est pas adaptée pour des concentrations aussi élevées. Néanmoins le dosage devient acceptable en fin d'éluion. Des courbes obtenues, on peut supposer que la durée d'éluion avec l'eau de Javel est plus importante, mais doit être cependant confirmée. On pourrait penser que l'éluion est meilleure avec la solution de $NaCl$, mais il faut signaler que dans le cas de l'eau de Javel, une partie des ions $Fe(II)$ est oxydée. Cette oxydation est confirmée par une légère coloration en rouge brique de la brique activée. Il est même étonnant que l'ensemble du fer(II) ne soit pas oxydé. Rappelons que

l'orthophénanthroline est spécifique des ions ferreux et inerte vis-à-vis des ions ferriques et donc que la courbe d'élution avec l'eau de Javel ne représente que le fer non oxydé.

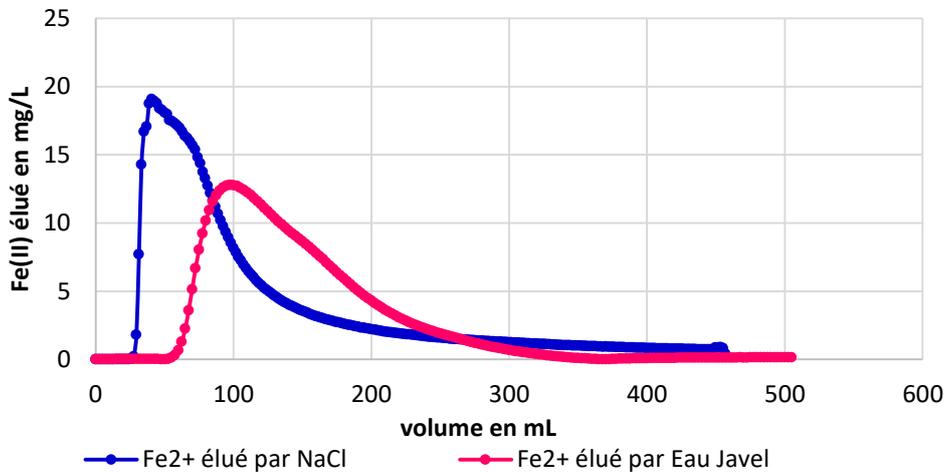


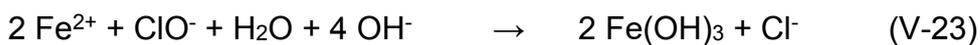
Figure V-17 : Evolution de la concentration en fer(II) désorbé en fonction du volume d'éluant NaCl (1,5mol/L) et NaClO (1/100).

Les réactions durant l'élution peuvent s'écrire :

Echange ionique fer / sodium (Eqn V-22)



et oxydation partielle possible du fer (II) dans le cas de l'eau de Javel (Eqn V-23)



Les quantités de métaux adsorbées ont été déterminées à partir des aires obtenues sous les courbes de désorption (voir figure V-17), soit par l'équation V-24 :

$$Q_{des} = \frac{1}{1000} \int_{V=0}^{V_{final}} C_{des} dV \quad (V-24)$$

Où C_{des} est la concentration de Fe(II) désorbée et V_{final} le volume total de l'éluant.

A partir des valeurs de la capacité d'adsorption et de la désorption de Fe(II) le rendement de la régénération peut être évalué (Eqn V-25).

$$R_{reg} (\%) = \frac{Q_{reg}}{Q_{ads}} \times 100 \quad (V-25)$$

L'efficacité de la désorption a été évaluée en effectuant une nouvelle adsorption après la désorption

Les valeurs pour ces différents paramètres d'adsorption/désorption sont reportées dans le tableau V-17.

Tableau V-17 : Paramètres d'efficacité d'adsorption avant et après régénération obtenus lors d'un premier cycle d'adsorption/désorption du fer(II) en utilisant successivement différents éluants chimiques.

solution d'éluants	Q_{ads}	$Q_{après\ rég.}$	$R_{après\ rég.}$
	mg	mg	%
NaCl (suivi de NaOH)	67,0	29,9	44,7
NaCl (suivi de NaHCO₃)	62,1	25,0	40,3
NaCl (suivi de NaClO)	62,7	33,2	53,8
NaClO seul	50,8	15,5	30,6

Les valeurs obtenues dans le tableau V-17 des quantités adsorbées avant et après régénération (figure V-18) montrent que la régénération avec NaCl suivie d'eau javel est la plus efficace pour régénérer la colonne puisque lors d'une deuxième utilisation, la capacité de la colonne atteint 53,8% de sa capacité initiale, alors qu'elle est légèrement plus faible (44,7 %) avec NaOH associé à NaCl. L'addition de NaClO permettrait de plus de désinfecter la colonne. On remarque que le bicarbonate qui permettrait de limiter la valeur du pH de l'effluent de sortie avec l'éluant NaCl/NaHCO₃ est moins performant que NaCl/NaOH (voir courbes d'adsorption de Fe(II) après désorption, figure V-18). Il en est de même si l'on utilise l'eau de Javel seule qui est aussi moins efficace. Il faut souligner que dans l'eau de Javel utilisé, la concentration des ions Na⁺ est plus faible que la solution de NaCl à 0,5M. On voit que la colonne après régénération a perdu environ avec tous les éluants 50% de son efficacité. On peut supposer que l'élution ne concerne que les ions ferreux piégés dans les cages α plus accessibles.

Allahdin (2014) avait observé que l'élimination du fer (II) après adsorption par la brique avec dépôt de ferrihydrite, était légèrement plus faible avec l'eau de Javel qu'avec NaCl. Cependant, la capacité de la brique augmente de façon significative lors d'une seconde adsorption en raison sûrement d'un dépôt d'hydroxyde ferrique ou de ferrihydrite plus important. Pour expliquer la perte de capacité après régénération, Katsou et al., (2011 [45]) puis Doula et Loannou (2003 [46]) pensent que durant le

processus de désorption, les ions chlorure ont été piégés dans les canaux et cavités de la zéolite et ont formé des complexes de sphère interne avec le zinc et le cuivre. Notons que l'ion ferreux pourrait avoir le même comportement car il existe en effet un complexe FeCl^+ ($pK_D = 0,4$). Le pourcentage de métal désorbé dépend de la concentration de l'éluant. Ainsi d'autres essais ont été effectués en utilisant une solution NaCl à 0,5M.

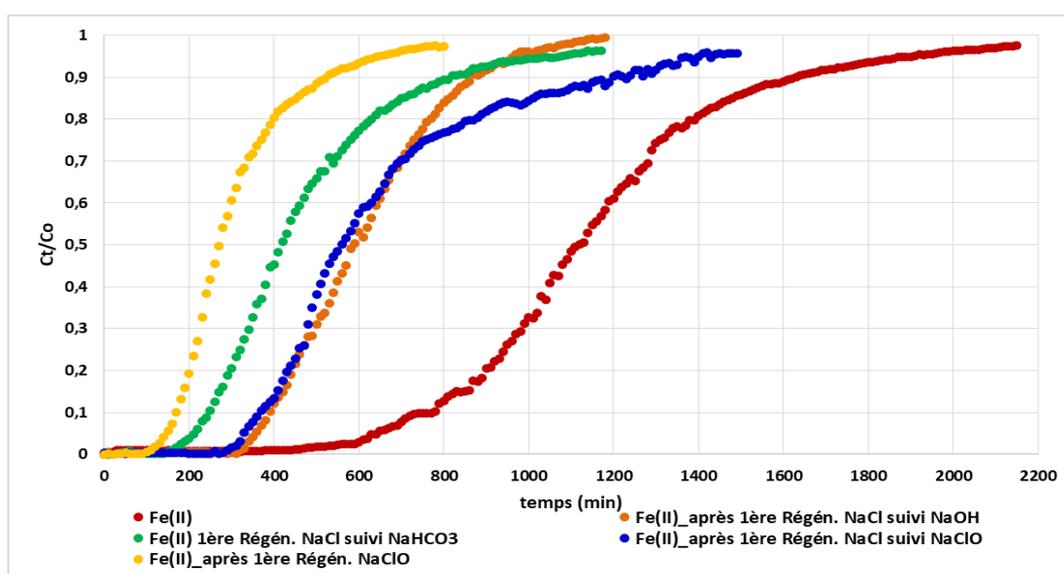


Figure V-18 : Courbes d'adsorption du Fe(II) avant et après régénération de la brique activée en zéolite, soit avec NaCl suivi d'une solution basique (NaHCO_3 , NaOH), soit avec NaClO .

V-3.2. Cycles de régénération de la brique-zéolite par les éluants NaCl suivi de NaOH

Après une première désorption plusieurs cycles d'adsorption/désorption ont été effectués pour les métaux afin de déterminer le potentiel d'adsorption/désorption du matériau adsorbant. Les expériences ont été réalisées dans une colonne de 10,7 cm de hauteur d'adsorbant, de masse 10,08 g et contenant une concentration en fer (chlorure ferreux) égale à 10 ppm. La concentration de NaCl a été abaissée à 0,5 M. La courbe de première adsorption sur la figure V-19 est identique à celle observée sur la figure V-17, ce qui montrerait que la désorption avec la solution 0,5 M soit identique à celle observée avec 1,5 M. L'eau de Javel n'a pas été utilisée pour éviter la formation d'hydroxyde ferrique qui pourrait compliquer les mécanismes de sorption.

A la fin de chaque cycle d'adsorption/désorption, la brique-zéolite régénérée a été utilisée pour une nouvelle adsorption de Fe(II) et désorption des ions ferreux par 500mL de solution NaCl 0,5M suivi de 500mL de NaOH 0,01M et enfin rincée avec 1L d'eau ultra pure. Les concentrations de Fe(II) ont été mesurées par spectrométrie UV/visible décrite dans la section V-3.1.

La figure V-19 présente les courbes d'adsorption de fer (II) après différents cycles de régénérations successives de la colonne. La solution d'ions ferreux a une concentration de 10 ppm, son débit est de 5mL/min et le débit de l'éluant pour la régénération est de 2mL/min.

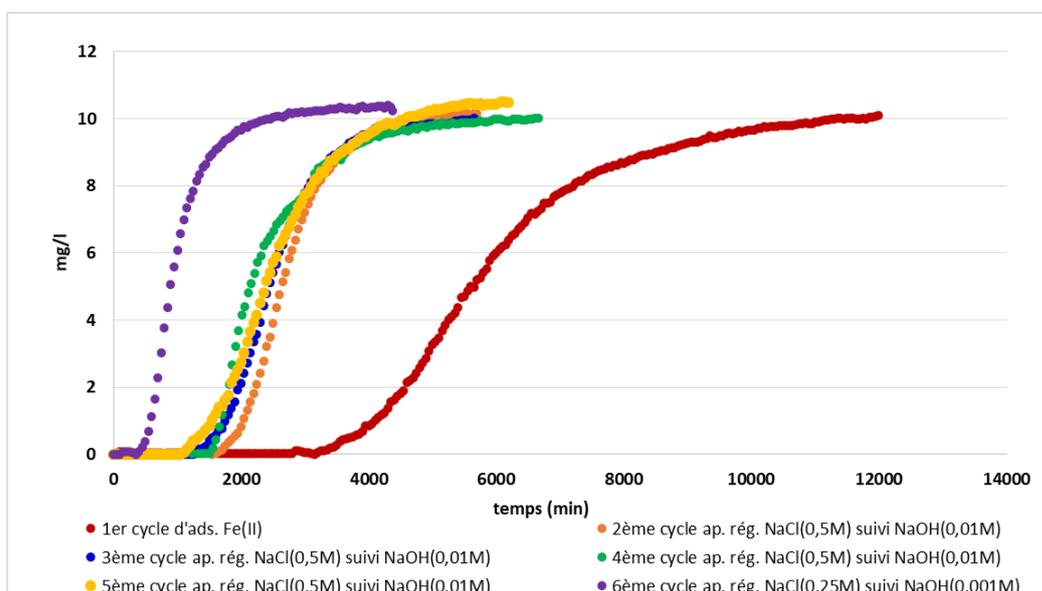


Figure V-19 : Courbes d'adsorption de Fe(II) sur la brique modifiée en zéolite, obtenues après différents cycles de régénération de la colonne par l'éluant NaCl suivi de NaOH

On peut remarquer que si la première régénération diminue la capacité de l'adsorbant d'un facteur environ égal à 2 (1^{er} cycle d'adsorption de Fe(II) $Q_{\text{exp}} = 6,7 \text{ mg/g}$, de 2 à 5^{ème} cycle $2,6 \pm 0,2 \text{ mg/g}$ et au 6^{ème} $1,2 \text{ mg/g}$), comme nous l'avons déjà observé, quatre autres régénérations successives montrent que la capacité reste alors stable. Cela indiquerait que la brique activée en zéolite pourrait s'avérer être un adsorbant de choix pour les pays en voie de développement. Il restera à valider ce procédé en condition réelle car des composés pourraient modifier le comportement de l'adsorbant par rapport aux conditions modèles de laboratoire : présence de matières organiques, de colloïdes, d'anions éventuellement interférents, variations redox du fer, du pH, développement d'un biofilm...

Signalons que l'adsorbant brique/zéolite a une capacité 3 à 4 fois plus importante que la brique avec ferrihydrite développée par Allahdin. Un cinquième essai de régénération a été tenté en abaissant la concentration de NaCl à 0,25M et NaOH à 0,001M. La capacité de l'adsorbant a diminué presque de moitié (1,2 mg/g). Nous n'avons pu vérifier le facteur limitant, mais cet essai devrait être repris par la suite.

Après les études sur l'adsorption/ désorption des ions ferreux, il a été décidé de généraliser cette étude à des mélanges de différents ions.

V-3.3. Régénération de la brique-zéolite en colonne après l'adsorption d'un mélange de cations métalliques

Le choix des ions métalliques étudiés est basé sur des propriétés physicochimiques différentes de celles de Fe(II). Le plomb n'a pas été retenu en raison de la formation de précipités possible de $PbCl_2$ lors de la régénération. Cependant, les eaux souterraines de la République Centrafricaine sont généralement très pauvres en plomb ($< 1 \mu g/L$) et l'empoisonnement de l'adsorbant par ce métal est peu probable. L'étude de l'adsorption et la régénération du support a donc été réalisée avec le mélange quaternaire de métaux (Fe^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+}) avec une concentration fixée à $1,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ pour chaque métal. Dans le cas du fer, cette concentration correspond à 10 ppm de fer, la même valeur que celle utilisée dans les expériences précédentes. Les quantités fixées varient selon l'ordre suivant : $Fe^{2+} > Cd^{2+} \sim Zn^{2+} > Ni^{2+}$, classement un peu différent pour le fer qui généralement a une plus faible affinité que le cadmium. Le nickel présente toujours la plus faible affinité.

La régénération a été effectuée avec une solution de NaCl 0,5M suivie d'une addition de NaOH 0,01M. Après ce premier cycle d'adsorption/désorption, une nouvelle adsorption a été effectuée. Les capacités avant et après régénération et les rendements sont rassemblés dans le tableau V-18 et la figure V-20. Après régénération, l'adsorption est environ 50% plus faible que lors de la première adsorption. On remarque que le rapport entre l'adsorption avant et après régénération suit l'ordre inverse des quantités adsorbées avec la brique activée.

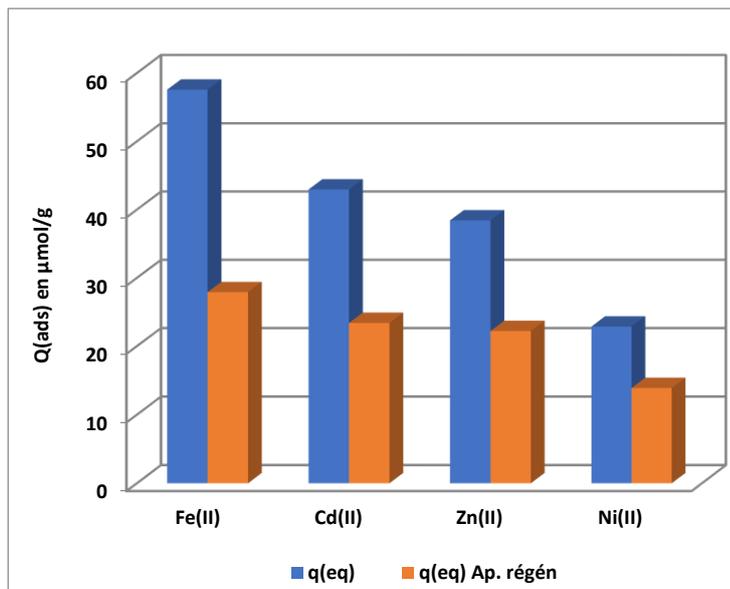


Tableau V-18 : Paramètres d'efficacité d'adsorption et désorption après la 1ère régénération du support par NaCl suivi de NaHCO₃

	Q _{ads}	Q _{ads} après 1 ^{ère} rég.	R _{rég.}
	mmol	mmol	%
Fe²⁺	0,47	0,22	46,47
Cd²⁺	0,35	0,18	52,21
Zn²⁺	0,31	0,17	55,41
Ni²⁺	0,18	0,11	58,24

Figure V-20 : Capacités d'adsorption d'un mélange d'ions métalliques Fe²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ et Ni²⁺ avant et après la régénération de la colonne contenant la brique recouverte de zéolite.

Une étude par MEB/EDS a été également réalisée sur la brique activée après la première adsorption (figure V-21).

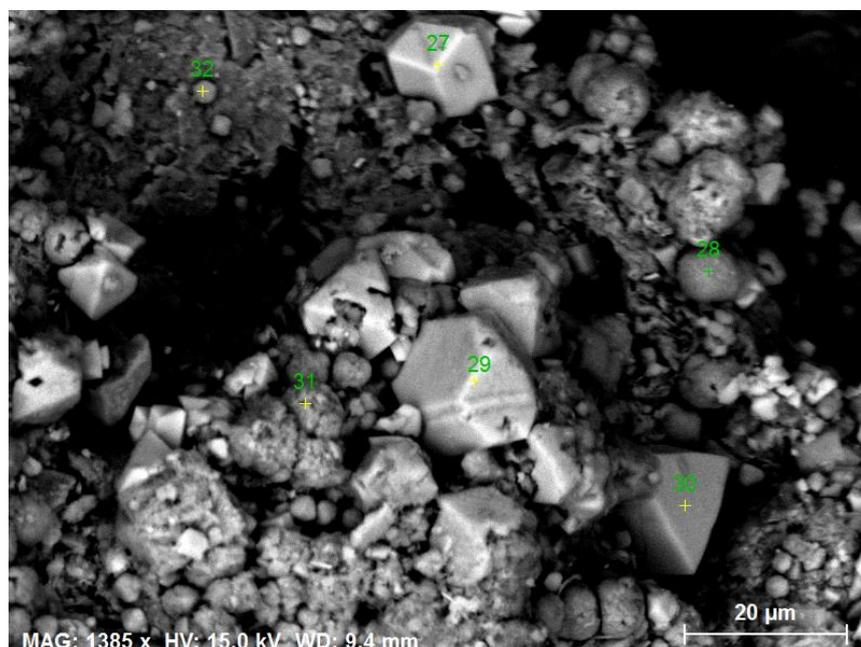


Figure V-21 : Images MEB/EDS et analyse élémentaire de la surface des grains de brique-zéolite après adsorption d'un mélange quaternaire des métaux (Fe²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ et Zn²⁺).

Les analyses ponctuelles par EDS ont été réalisées sur les cristaux cubiques 27,29, 30, (c) les cristaux sphériques (s) 28 et 32 et cristal sphérique éclaté 31 (s*). Les résultats sont rassemblés dans le tableau V-19.

Tableau V-19 : Images MEB/EDS et analyse élémentaire de la surface des grains de brique-zéolite après adsorption d'un mélange quaternaire des métaux (Fe^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+}).

	Na (At%)	Al (At%)	Si (At%)	Fe (At%)	Ni (At%)	Zn (At%)	Cd (At%)
Point 27c	1,13	13,15	15,55	0,69	0,79	1,46	3,84
Point 28s	2,29	13,97	20,82	8,91	1,87	3,01	3,37
Point 29c	1,27	12,66	14,60	0,75	0,18	1,19	3,84
Point 30c	0,70	17,66	20,82	2,46	1,00	0,62	1,59
Point 31s*	0,57	11,51	12,81	2,41	0,15	0,61	1,39
Point 32s	0,84	11,55	13,88	0,45	0,07	0,12	0,90

Si l'on excepte le cristal sphérique au point 28s qui présente un maximum pour tous les cations métalliques, on peut remarquer que :

- le cadmium, se retrouve sur tous les cristaux qu'ils soient cubiques (Na-A) ou sphériques (Na-P) ;
- le fer est principalement localisé sur les cristaux sphériques (zéolite Na-P) mais est aussi sur un cristal cubique (point 30) ;
- le zinc est principalement sur les cristaux cubiques (Na-A) ;
- le nickel (en quantité moindre) serait sur les cristaux cubiques (Na-A).

V-3.4. Adsorption successive de métaux sur la brique-zéolite

Sur une colonne remplie avec 8,06 g de brique activée et une hauteur de 6,09 cm a été réalisée l'adsorption d'une solution de nitrate de nickel de concentration 0,53 mmol/L avec un débit de 5 mL/min. Après saturation, 500mL d'eau milli-Q sont utilisés pour éliminer le nickel non adsorbé. L'évolution de la concentration des ions nickel dans l'effluent de sortie a été suivie par analyse ICP-AES (figure V-22). La quantité de Ni^{2+} adsorbée est 0,110 mmol/g.

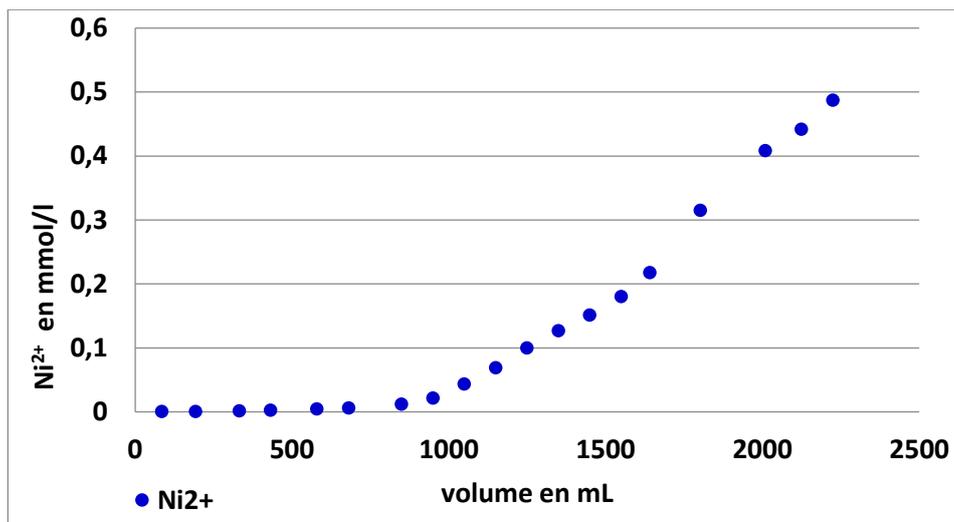


Figure V-22 : Concentration en Ni^{2+} de l'effluent de sortie lors d'une percolation avec une solution de nitrate de nickel

Sur cette colonne saturée en nickel, une solution de cadmium à 0,54 mmol/L est percolée. Les concentrations de nickel et de cadmium sont données sur la figure V-23. Les courbes sont opposées. Ainsi, on observe 2 périodes : la première, où Cd^{2+} est totalement fixé avec une libération constante de nickel. La seconde (zone de breakthrough) voit une désorption du nickel qui diminue progressivement et une saturation progressive de l'adsorption du cadmium.

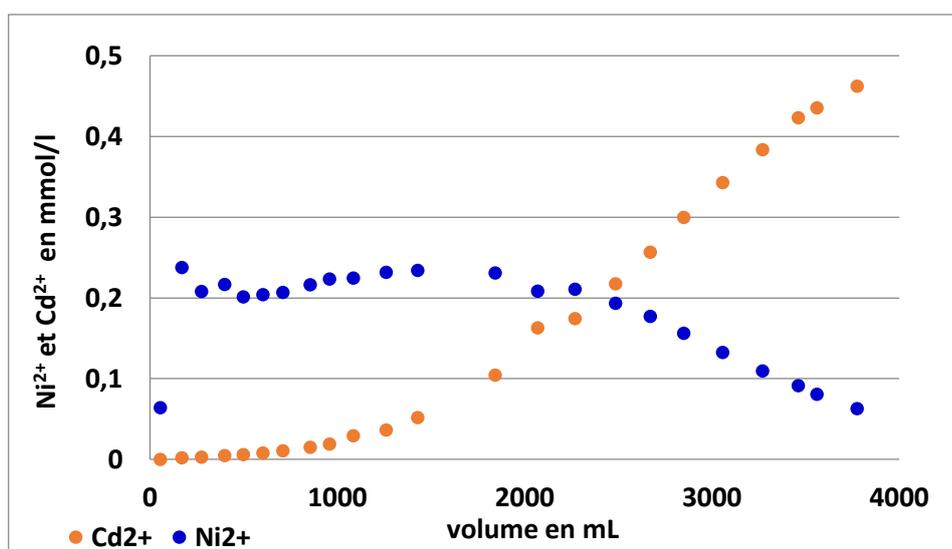


Figure V-23 : Concentrations en Cd^{2+} et Ni^{2+} de l'effluent de sortie après percolation par une solution de nitrat de cadmium sur brique-zéolite saturée en Ni^{2+} .

Dans une troisième étape, une solution de nitrate de plomb de concentration 0,53 mmol/L est ajoutée à la colonne précédente (Figure V-24). On observe aussi 2 zones : la première où Pb^{2+} est totalement fixé, s'accompagnant d'une désorption de Ni^{2+} qui diminue dans le temps et de Cd^{2+} qui augmente avec l'addition du percolât. La seconde zone correspond au breakthrough du plomb et à une diminution de Cd^{2+} libéré dans l'effluent de sortie. Globalement 94% de Cd^{2+} et 87% de Ni^{2+} ont été désorbés par passage d'une solution de Pb^{2+} , ce qui met bien en évidence les effets de compétitions entre les sites actifs. On montre donc que la désorption avec le plomb qui présente une grande affinité pour la colonne libère totalement la colonne alors que NaCl à une forte concentration ne désorbe que la moitié des sites car ce cation est très peu compétitif en terme d'adsorption. Il sera intéressant dans l'avenir de tester si la régénération par le nitrate de sodium est équivalente, l'ion nitrate étant peu complexant.

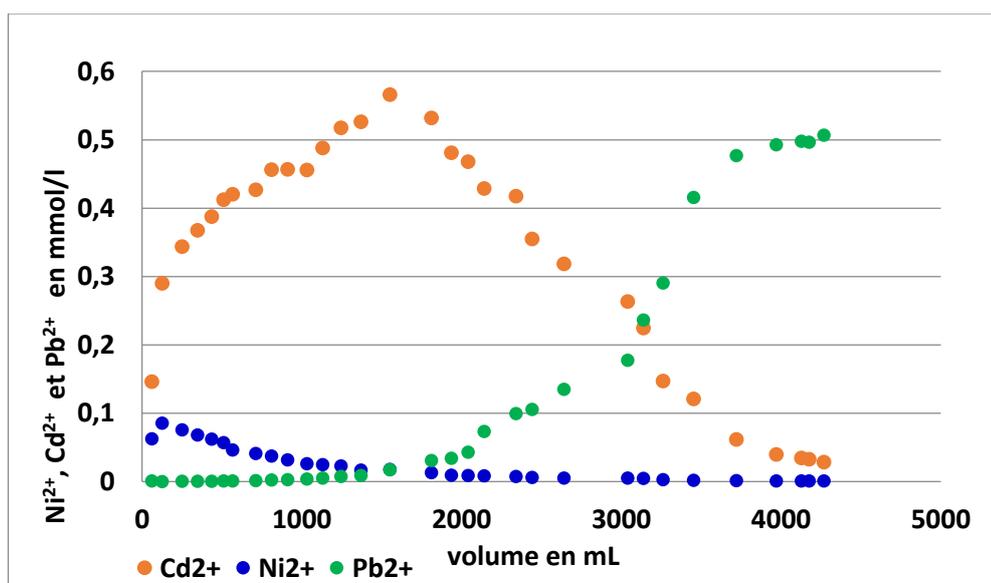


Figure V-24 : Concentrations en Cd^{2+} , Pb^{2+} et Ni^{2+} de l'effluent de sortie après percolation par une solution de nitrate de plomb sur brique-zéolite saturée en Ni^{2+} et Cd^{2+} .

V-4. Conclusion

En conclusion, le but de ce chapitre a été de compléter les données acquises en batch (chapitre IV) par une étude sur colonne, procédé qui pourra être exploité directement sur un pilote puis mis en application réelle.

Un dispositif a été mis au point (excepté dans le cas de la régénération) pour un suivi en continu et informatisé du pH, du fer (détection visible par spectrophotométrie) et du plomb (par potentiométrie)).

Dans le cas du plomb, les influences de la hauteur d'adsorbant dans la colonne, du débit de la solution et de la concentration en plomb, ont été étudiés et optimisés à l'aide de deux modèles mathématiques : celui de Thomas et BDST. La hauteur minimale d'adsorbant et la vitesse de déplacement de la zone d'adsorption ont été calculées en fonction du débit et de la concentration de l'effluent d'entrée.

L'étude a été étendue aux ions Cd^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+} . Leur affinité vis-à-vis de la brique activée décroît de la manière suivante : $\text{QPb}^{2+} > \text{QCd}^{2+} > \text{QCu}^{2+} > \text{QMn}^{2+} > \text{QFe}^{2+} > \text{QNi}^{2+}$, avec une bonne concordance entre l'expérience et les modèles.

La dernière partie a été focalisée sur la régénération du média filtrant, étape fondamentale pour l'applicabilité de cette technique en condition réelle. Quoique l'analyse des éluants lors de la régénération méritera d'être mise au point en raison de la difficulté de l'analyse de métaux dans une matrice chargée, il a pu être montré qu'après une première régénération, si l'adsorbant perd environ 50% de sa capacité, il conserve cette capacité réduite mais encore performante après plusieurs régénérations. Cette capacité est d'ailleurs nettement supérieure à celle déterminée par Allahdin (2014) avec l'adsorbant brique recouverte de ferrihydrite.

Références bibliographiques

- 1- Dehou Saint Charles, Etude des propriétés d'adsorption des oxyhydroxyde de fer déposés sur un support naturel (brique) : « Application à l'élimination du fer dans les eaux de forages en République Centrafricaine ». Thèse : 15-17, 19-25.
- 2- Allahdin Oscar, Elimination (par adsorption sur la brique activée) de polluants métalliques dans les eaux de la République Centrafricaine et les pays en voie de développement. Aspects texturaux, physico-chimiques (électro)cinétiques et thermodynamiques. Thèse : 35-72.
- 3- Bohart, G.S., Adams, E.Q., 1920. Some aspect of the behavior of charcoal with respect to chlorine. J. Am. Chem. Soc. 42, 523–544.
- 4- Thomas, H.C., 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. J. Am. Chem. Soc. 66, 1664–1666.
- 5- Langmuir I. The construction and fundamental properties of solids and liquids. J. Am. Chem. Soc. 1916; 38(11): 2221-2295.
- 6- Freundlich HMF. Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem. 1906; 57:385-471.

- 7- Clark Robert M. Technological Approaches to Removing toxic contaminants. Planning for Groundwater Protection 1987, 89-123.
- 8- Anna Wolborska Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution. Water Research 23 (1989) 85-91.
- 9- Sahel José A., Albert Daniel M., Lessell Simmons, Adler Henry, ..., Konrad-Rastegar Joan. Mitogenic effects of excitatory amino acids in the adult rat retina. Experimental Eye Research. 53 (1991) 657-664.
- 10- Sharma, D.C., Forster, C.E., 1996. A comparison of the sorbtive characteristics of leaf mould and activated carbon columns for the removal of hexavalent chromium. Process. Biochem.31, 213–218.
- 11- Sarin, V., Singh, T.S., Pant, K.K., 2006. Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark. Bioresour. Technol. 97, 1986–1993.
- 12- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., 2006. Cr (VI) adsorption by waste acorn of *Quercus ithaburensis* in fixed beds: prediction of breakthrough curves. Y. Abali. Chem. Eng. J. 119, 61–68.
- 13- Sahel, M., Ferrandon-Dusart, O., 1993. Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif: comparaison and simplification de différents modèles. Revue des Sciences de l'Eau/J. WaterSci. 6 (1), 63–80, see also: URI:<http://id.erudit.org/iderudit/705166ar>.
- 14- HUTCHINS R., 1973. New method simplifies design of activated carbon Systems. Water bed-depth service time analysis; Chem. Eng. August, £0,133-138.
- 15- Allahdin O., Dehou S.C., Wartel M., Recourt P., Trenteseaux M., Mabingui J., Boughriet A., Performance of FeOOH-brick based composite for Fe(II) removal from water in fixed bed column and mechanistic aspects. Chemical Engineering Research and Design, 91 (2013) 2732-2742.
- 16- Vijayaraghavan K, Padmesh TVN, Palanivelu K, Velan M, Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models. J. Hazard. Mater. 2006; B133: 304-308.
- 17- K.Y. Foo, B.H. Hameed, A rapid regeneration methylene blue dye-loaded activated carbons with microware heating, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 98 (2012) 123-128.
- 18- J. Bayo. Kinetic studies for Cd(II) biosorption from treated urban effluents by native grapefruit biomass (*Citrus paradise* L.): the competitive effect of Pb(II), Cu(II), and Ni(II). Chem. Eng. J. 191 (2012) 278-287.
- 19- Carlos Escudero, Jordi Poch, Isabel Villaescusa. Modelling of breakthrough curves of single and binary mixtures of Cu(II), Cd(II), Ni(II), and Pb(II) sorption onto grape stalks waste. Chemical Engineering Journal, 217 (2013) 129-138.
- 20- Saif A. Chaudhry, Tabrez A. Khan and Imran Ali. Adsorptive removal of Pb(II) and Zn(II) from water onto manganese oxide-coated sand : Isotherm, thermodynamic and kinetic studies. Egyptian Journal of Basic Applied Sciences 3 (2016) 287-300.
- 21- J.P. Chen, X. Wang. Removing of copper, zinc and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed-bed columns, Sep. Purif. Technol. 19 (2000) 157-167.
- 22- P. Yin, Q. Yu, B. Jin, Z. Ling. Biosorption removal of cadmium from aqueous solutions by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater, Water Res. 33(1999) 1960-1963.
- 23- A. Hammaini, F. Gonzalez, A. Ballester, M.L. Blazquez, J.A. Munoz, Biosorption of heavy metals by actived sludge and their desorption characteristics, J. Environ. Manage. 84 (2007) 419-426.

- 24- Mohapatra M., Rout K., Anand S. Synthesis of Mg(II) doped goethite and its cation sorption behaviour. *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 417–423.
- 25- Schwertmann, U., Taylor, R.M. *Minerals in Soil Environments*, 2nd ed. SSSA Book Series, No. 1. Soil Sci. America, WI, USA, pp. (1989) 379–427.
- 26- Christophi, C.A., Axe, L. Competition of Cd, Cu, and Pb adsorption on goethite. *J. Environ. Eng.* 126, (2000) 66–74.
- 27- Unob F., Wongsiri B., Phaeon N., Puanngam M., Shiowatana J. Reuse of waste silica as adsorbent for metal removal by iron oxide modification. *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 455–462.
- 28- Allahdin O. Wartel M., Recourt P., Revel B, Ouddane B. Billon G. Mabingui J. et Boughriet A. Adsorption capacité of iron oxyhydroxyde-coated brick for cationic metals and nature of ion-surface interactions. *Applied Clay Science.* 90 (2014) 141-149.
- 29- Hanan S. Ibrahim, Tarek S. Jamil Eman Z. Hegazy. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metals: II. Isotherm models. *Journal of Hazardous Materials* 182 (2010) 842-847.
- 30- Mei Hong, Lingyun Yu, Yanding Wang, Jian Zhang, Zhuwen Chen, Lei Dong, Qijie Zan, et Rui Li. Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. *Chemical Engineering Journal*, 359 (2019) 363-372.
- 31- Zhe Wang, Keyan Tan, Jingyi Cai, Shitian Hou, Yue Wang, Peng Jiang and Minghui Liang. Silica oxide encapsulated natural zeolite for high efficiency removal of low concentration heavy metals in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 561 (2019) 388-394.
- 32- D. Kallo, Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment, in: D.L. Bish, D.W. Ming (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications* (2001) 519–550.
- 33- S. Kesraouiouki, C.R. Cheeseman, R. Perry, Natural zeolite utilization in pollution-control—a review of applications to metals effluents, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 59 (1994) 121-126.
- 34- D. Caputo, F. Pepe. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review, *Microporous and Mesoporous Materials* 105 (2007) 222–231.
- 35- Pagnanelli F., Esposito A., Toro L., Vegliò F., Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn, and Cd biosorption onto *Sphaerolitus*, atans: Langmuir-type empirical model, *Water Res.* 37 (2006) 203-211.
- 36- Vegliò F., Di Biase A., Beolchini F., Pagnanelli F., Heavy metal metal biosorption in binary systems: simulation in single and two-stage UF/MF membrane reactors, *Hydrometallurgy* 66 (2002) 107-115.
- 37- Chen C. and Wanh J., Correlating metal ionic characteristics with biosorption capacity using QSAR model, *Chemosphere* 69 (10) (2007) 1610-1616.
- 38- Kinraide T.B., Yermiyahu U., A scale of metal ion binding strengths correlating with ionic charge, Pauling electronegativity, toxicity, and other physiological effects, *J. Inorg. Biochem.* 101 (2007) 1201-1213.
- 39- Xin Song, Kai Li, Chi Wang, Xin Sun, ..., Lihong Tang, Regeneration performance and mechanism of modified walnut shell biochar catalyst for low temperature catalytic hydrolysis of organic sulfur. *Chemical Engineering Journal*, 330 (2017) 727-735.
- 40- Marianne Miguet (2015). Adsorption COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire. Thèse, Université Perpignan page 43-54.

- 41- H. Cui, L.Y. Li, J.R. Grace, Exploration of remediation of acide rock drainage with clinoptilolite as sorbent in a slurry column for both heavy metal capture and regeneration. *Water Res.* (2006) 3359-3366.
- 42- J.H. Koon, W.J. Kaufman, Ammonia removal from municipal wastewater by ion exchange, *J. Water Poll. Control Fed.* 47 (1975) 448-465.
- 43- Mustafa Turan, Ugur Mart, Baris Yüksel, Mehmet S. çelik, Lead removal in fixed-bed columns by zeolite ans sepiolite. *Chemosphere* 10 (2005) 1487-1492.
- 44- Q. Du, D. Liu, Z. Cao, Y. Wang, Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese Clinoptilolite, *Sep Purif. Technol.* 44 (2005) 229-234.
- 45- Evina Katsou, Simos Malamis, Myrto Tzanoudaki, Katherine J. Haralambous, Maria Loizidou, *Journal of Hazardous Materials* 189 (2011) 773-786.
- 46- M.K. Doula, A. Ioannou, The effet of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by Clinoptilolite. *Microp. Mesop. Mater.* 58 (2003) 115-130.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Malgré des ressources importantes en eau, 70% de la population de RCA ne dispose pas d'eau potable. De plus de nombreux forages sont inutilisables en raison d'une pollution souvent par le fer qui donne à l'eau un goût désagréable et une coloration rougeâtre. Le but de ce travail est donc de développer un système simple par adsorption pour éliminer ce polluant et utilisable contre d'autres contaminants métalliques. Si deux enseignants de l'université de Bangui avaient montré que la brique avec dépôt de ferrihydrite peut être utilisé comme adsorbant il était intéressant d'augmenter sa capacité d'adsorption par la mise au point d'un autre mode d'activation plus performant et facilement accessible.

Les zéolites, matériaux très utilisés comme catalyseurs, adsorbants, et échangeurs d'ions peuvent être préparés à partir de métakaolinite par des synthèses hydrothermales. La brique de RCA étant constituée de 20 à 25% de métakaolinite, il était possible de transformer ce constituant en zéolite et profiter du sable le co-constituant de la brique pour éviter un tassement du support et ainsi permettre un meilleur écoulement des solutions en contact pour une utilisation ultérieure dans un pilote associé à un forage. La zéolite Na-A est la plus fréquemment utilisée en échange d'ions. La sélectivité de sa synthèse est la difficulté majeure à prendre en compte pour la préparation en laboratoire. En effet les zéolites sont des phases métastables, c'est-à-dire que d'autres types de zéolites peuvent se former lors de la synthèse, si les conditions requises sont légèrement modifiées entraînant l'apparition de phases impures par l'intermédiaire de co-cristallisation d'autres phases à partir de la zéolite prévue. Ainsi la zéolite Na-P plus stable est souvent présente avec la zéolite Na-A. Après une bibliographie exhaustive sur la préparation et les propriétés de ces deux composés, la méthode choisie de synthèse est la réaction entre la brique en grains de 0,7 à 1mm avec une solution d'hydroxyde de sodium. De nombreux essais ont été réalisés pour optimiser les différents paramètres, température (50-90°C), concentration de l'hydroxyde (0,1 à 1,5M) et temps de réaction (1 à 10 jours). Dans chaque cas les solides obtenus sont identifiés par analyse chimique, MEB/EDS, et pour les 2 synthèses retenues ; 90°C, 6 jours et NaOH 0,6 et 0,8M complétées par spectrométrie Raman, diffraction X, RMN-MAS de ^{23}Na ; ^1H ; ^{29}Si ; et ^{27}Al . Les solides obtenues avec la solution NaOH 0,6M sont un mélange de zéolites Na-A de structure

cubique et Na-P de structure sphérique et avec la solution NaOH 0,8M la zéolite Na-P de structure sphérique. Une étude sur le comportement du sable au traitement basique a été menée pour expliquer la présence de zéolite Na-P associée à la zéolite Na-A pour la concentration NaOH= 0,6M. En effet la zéolite Na-P peut être préparée soit en additionnant du silicate à la métakaoline soit en augmentant la concentration en hydroxyde. Ainsi dans le premier cas la présence de silice obtenue par attaque du sable favorise la présence de la zéolite Na-P à côté de la zéolite Na-A et dans le second cas l'augmentation de la concentration de l'hydroxyde favorise la préparation de la zéolite Na-P et son obtention de zéolite Na-P quasi pure dans le traitement NaOH 0,8M.

Dans la suite du travail, la zéolite retenue est celle préparée avec la solution d'hydroxyde de sodium 0,6M, soit un mélange des 2 zéolites Na-A et Na-P, la zéolite Na-A étant plus performante pour les réactions d'échange d'ions.

Avant l'étude des capacités adsorbantes des zéolites retenues

- une étude de la porosité par la méthode (BET) a montré que la zéolite retenue a une aire spécifique de 17,18 m²/g et un volume poreux de 0,052 cm³/g, Ces mesures ont été réalisées directement sur les grains, ce qui explique les résultats par rapport à des résultats relevés dans la bibliographiques souvent supérieurs, ces mesures étant réalisées sur des poudres très fines.

- la mesure du pHPZC par la technique pHmétrique à différentes forces ioniques et par mesure du potentiel zéta qui permet de déterminer le pH où la particule a une charge nulle, négative pour des pH plus élevés et positive pour des pH plus petits soit PH_{PZC} = 5,82±0,03 pour la zéolite Na-P et 5,92±0,1 pour le mélange de zéolites Na-A, Na-P, mélange qui sera retenu pour la suite de l'étude.

Dans le quatrième chapitre, les études des mécanismes d'adsorption de différents ions métalliques en vue de décrire les processus d'adsorption ont été réalisées en « batch ». Les données expérimentales ont été exploitées à partir :

- des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Les résultats expérimentaux sont plus en faveur du pseudo-second ordre, les capacités d'adsorption étant alors très proches des valeurs expérimentales. Les constantes cinétiques des réactions métal/zéolite varient selon l'ordre : Pb²⁺ > Cd²⁺ > Mn²⁺ ≈ Fe²⁺

> Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} alors que les quantités fixées varient selon un classement légèrement différent Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+} . Il a pu être montré qu'il s'il existe une relation entre les constantes cinétiques avec le potentiel ionique et l'énergie de déshydratation des différents ions, il n'y a pas de relation avec la constante de la réaction d'hydrolyse $Me^{2+} + H_2O \leftrightarrow Me(OH)^+ + H^+$.

Ces observations suggèrent que les forces d'interaction entre la brique et les métaux dépendent des attractions électrostatiques et que le processus d'adsorption dépend de l'aptitude du cation à se déshydrater et de sa possibilité à pénétrer dans la structure de l'adsorbant par diffusion intra-particulaire.

- du modèle établi par Weber et Morris en vue de confirmer la diffusion intra-particulaire. L'application de ce modèle montre que la réaction d'adsorption de l'ion métallique à la surface de l'adsorbant peut se faire selon trois étapes :

- Une première étape rapide due à l'adsorption sur la surface externe avec une vitesse de diffusion, K_{ipd} (1) dont l'ordre est assez proche de celui obtenu pour les cinétiques de pseudo-second ordre.
- Une deuxième étape a lieu lorsque la surface extérieure de la brique a atteint sa saturation et que les ions métalliques diffusent progressivement dans les pores / canaux des zéolites entraînant une résistance à la diffusion qui augmente graduellement et donc une diminution de la vitesse de diffusion
- Une troisième étape durant laquelle la vitesse de diffusion intra particulaire diminue et atteint une période d'équilibre

- des équations thermodynamiques. Les calculs des énergies libres ΔG° montrent que l'adsorption entre les métaux et la zéolite est une réaction d'échange d'ions par physisorption et donc sûrement réversible et n'est pas une chimisorption avec réarrangement de liaisons. Les enthalpies standard sont positives montrant que la réaction d'échange d'ions est endothermique. Les valeurs d'entropie positives résulteraient de la libération des molécules d'eau des ions métalliques hydratés à la surface d'adsorbant au cours de la migration des solutés vers les sites de la brique-zéolite.

- des modèles de Langmuir et Freundlich. Le premier est plus représentatif des résultats et indique que l'adsorption des métaux se fait en monocouche sur une surface quasi homogène de la brique-zéolite. La capacité d'adsorption varie selon : Pb^{2+} >

$Cd^{2+} > Fe^{2+} \approx Zn^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$, classement très proche de celui obtenu lors d'étude cinétique.

- du modèle de Dubinin-Radushkevich qui confirme que l'adsorption est une réaction d'échange d'ions selon $2(>S-O^-Na^+) + Me^{2+} \rightarrow (>S-O)_2Me + 2Na^+$.

- des isothermes et des constantes d'équilibre des réactions d'adsorption avec les métaux dont les K_a varient selon $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+}$. Les énergies libres standard sont toutes négatives, comme il avait déjà été montré précédemment. Ces constantes permettent d'expliquer les capacités d'adsorption des zéolites pour des mélanges de 2 ou 3 métaux.

Il existe en RCA des gisements d'uranium susceptibles bientôt d'être exploités, donc l'étude a été étendue à la capacité des zéolites à adsorber l'uranium sous forme uranyle UO_2^{2+} . La variation des capacités d'adsorption en fonction du pH est une courbe en cloche avec son maximum légèrement au-dessus du pH_{PZC} . La courbe de répartition des différentes espèces de UO_2^{2+} en fonction du pH montrant que toutes les espèces de l'uranium (VI) entre pH 3 et 8 sont positives permet de conclure que ces espèces positives ne sont pas retenues par la brique activée chargée positivement si $pH < pH_{PZC}$ et au contraire que la réaction a lieu pour $pH > pH_{PZC}$ où la brique est chargée négativement. Pour confirmer ces conclusions des essais d'adsorption ont été réalisés avec les phosphates et les arsénates qui sont chargés négativement ou non chargés en fonction du pH. Les expériences montrent effectivement que les phosphates et arsénates s'adsorbent lorsqu'ils sont chargés négativement avec la brique chargée positivement donc pour des $pH < pH_{PZC}$.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude sur colonne. Un dispositif original a été mis au point pour un suivi en continu et informatisé du pH et du fer avec détection par couplage d'un spectromètre UV/visible en suivant l'adsorption du complexe Fe(II) – orthophénanthroline et du plomb par potentiométrie avec une électrode spécifique. Dans le cas du plomb, l'influence de la hauteur d'adsorbant dans la colonne le débit et la concentration de l'adsorbant dans l'effluent d'entrée ont été étudiés et optimisés à l'aide des modèles mathématiques de Thomas et BDST. La hauteur minimale d'adsorbant pour une adsorption totale et la vitesse de déplacement de la zone d'adsorption ont été calculés en fonction du débit et de la concentration de l'effluent d'entrée. L'étude a été étendue aux ions Cd^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+} , leur

affinité vis-à-vis de la brique activée déterminée : $QPb^{2+} > QCd^{2+} > QCu^{2+} > QMn^{2+} > QFe^{2+} > QNi^{2+}$ par des mesures expérimentales et à l'aide des 2 modèles. Les constantes de vitesse ont été déterminées. Les conclusions données par ces 2 modèles sont concordantes entre elles et avec les données expérimentales.

Enfin, il a été montré que la zéolite est détruite pour des $pH < 2,5$, ce qui réduit la possibilité de régénérer la colonne par un traitement acide. L'étude de la régénération, étape fondamentale pour le développement de cette technique, a été entreprise. La réaction d'adsorption, étant une réaction d'échange d'ions contrôlée par physiorption, l'addition de sel de sodium à des concentrations élevées devait permettre la désorption des contaminants retenus. Le chlorure de sodium, matériau disponible en RCA a été retenu. Le pH de l'adsorbant ayant diminué lors de la saturation, est augmenté en prolongeant l'élution par NaCl avec une solution diluée d'hydroxyde de sodium. Il a pu être montré qu'après une première régénération si l'adsorbant perd environ 50% de sa capacité, il conserve cette capacité réduite mais encore performante après plusieurs régénérations.

Des essais ont montré que le plomb est l'élément le mieux retenu, et qu'il pouvait désorber le cadmium ou le nickel adsorbés. Si le suivi quantitatif des ions adsorbés ne présentait pas de problèmes de quantification, la détermination des quantités désorbées est difficile en raison de la difficulté d'analyser des métaux relativement dilués dans une matrice chargée (éluant NaCl).

L'étude avec l'eau de Javel pour relever le pH devra être approfondie, les premiers résultats semblant être prometteurs.

Perspectives

Les perspectives seront de 2 ordres, le premier en laboratoire le second sur le terrain.

1. Perspectives théoriques en laboratoire. :

Les principales recherches après la soutenance de cette thèse seront principalement d'optimiser la régénération des adsorbants. En vue de mieux comprendre les phénomènes, l'utilisation, comme éluant, du nitrate de sodium au lieu

du chlorure qui par ses propriétés complexantes conduit à des produits solubles ou insolubles sera testé.

Nous avons vu que l'eau de Javel seule est un moins bon éluant que NaCl en raison sûrement d'une concentration utilisée plus faible et donc en sodium, qui est l'ion qui participe à l'échange d'ions. L'addition de l'eau de Javel au lieu de l'hydroxyde de sodium après l'élution au chlorure de sodium pour augmenter le pH semblait au contraire très prometteuse. Des essais de régénérations successives seront testés pour vérifier qu'une trop importante quantité d'hydroxyde ferrique n'altère pas la colonne par bouchage ou diminution des propriétés de l'adsorbant. Des essais d'adsorption seront menés avec un sel ferrique pour étudier son comportement avec les zéolites. Des études récentes sont actuellement développées sur les mélanges hydroxyde ferrique/ zéolites.

Cette étude pourra aussi être poursuivie avec les zéolites obtenues avec d'autres concentrations d'hydroxyde de sodium ou de potassium. La zéolite K-A se révèle aussi comme un très bon adsorbant.

Enfin, des tests seront réalisés pour étudier les capacités d'adsorption de zéolites vis-à-vis de la matière organique et de polluants émergents, tels les résidus médicamenteux. Rappelons que l'UNESCO a un futur projet d'évaluation des teneurs en polluants émergents dans les différents pays africains.

2. Perspectives sur le terrain

La suite primordiale de cette étude est évidemment la construction d'un pilote pouvant être couplé à un forage présentant une forte pollution en fer(II). On rappelle que lors d'une inspection de différents forages, une grande quantité sont contaminés par le fer avec certains, des concentrations supérieures à 10 ppm. Le laboratoire Lavoisier a acquis un système d'adoucisseur d'eau de 90L sans résine qui pourra être utilisé comme pilote couplé à un forage pollué. La préparation de la zéolite sera évidemment une des premières préoccupations. Un récipient de 25 L en inox au molybdène inerte vis-à-vis des hydroxydes à chaud a été acquis et la construction d'un four est en cours d'étude par M. Allahdin.

Nous pensons que si ce système est performant, il devrait facilement être développé d'autant plus que le chlorure de sodium, l'hydroxyde de sodium, l'eau de Javel sont facilement accessibles dans ce pays.

Annexes

ANNEXE 1 : Méthodes et Techniques de caractérisation utilisées

ANNEXE 2 : Cinétiques d'adsorption de métaux

ANNEXE 3 : Etalonnage du spectrophotométrie

ANNEXE 4 : Application du modèle de Thomas

ANNEXE 5 : Application du modèle BDST

ANNEXE 6 : Publications

ANNEXE 1 : Méthodes et Techniques de caractérisation utilisées

1-A. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les surfaces des grains de brique traités en milieu alcalin à chaud ont été photographiées et analysées à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage Environnemental (MEBE, souvent utilisé en anglais ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy), Quanta 200 FEI). Ce modèle est équipé d'un Spectromètre à rayons X à Dispersion d'Energie (en anglais Energy Dispersive x-ray Spectroscopy), EDS X flash 3001 et piloté par le logiciel QUANTA-400 élaboré par Bruker. Les mesures EDS ont été effectuées à 20 kV sous vide (1,00 torr) et le débit d'impulsion maximal était de 20 kcps. Différentes surfaces allant de 0,5 à 3,5 mm² ont été ciblées sur des grains de brique traités ou non et examinés par ESEM/EDS. Pour cela, un faisceau étroit a balayé la surface des zones sélectionnées pour une analyse chimique. Des quantifications atomiques et des traitements mathématiques ont été entrepris à l'aide du logiciel QUANTA-400 afin de déterminer la composition élémentaire moyenne de la surface des grains et de mettre en évidence d'éventuelles variabilités élémentaires.

1-B. Diffractométrie des rayons X (DRX)

Le diffractomètre des rayons X a été utilisé pour identifier et déterminer quantitativement les différentes formes cristallines présentes dans nos briques traitées ou non. Nous avons utilisé un diffractomètre Bruker D8 Advance avec un rayonnement CuK α et un filtre Ni (40kV, 40 mA). Les échantillons ont été numérisés avec une taille de pas de 0,02° et un temps de comptage de 0,5 seconde par pas.

1-C. Spectroscopie RMN de solides

Les analyses en RMN-MAS de ²⁹Si, ²⁷Al, ²³Na et ¹H du support solide ont été abordées dans cette étude en utilisant la spectroscopie RMN multinoyaux Bruker Avance 800 III (18,8T) équipé d'une sonde Bruker de 3,2 mm CP-MAS fonctionnant à environ 20 kHz.

Les analyses de ²⁹Si ont été acquises à 79,5 MHz sur un spectromètre Bruker AVANCE I (9,4T) équipé d'une sonde Bruker de 7,0 mm MAS fonctionnant à une fréquence de rotation (ν_{rot}) de 4 kHz. Les spectres RMN-MAS de ²⁹Si ont été enregistrés avec une durée d'impulsion de 5 μ s (angle de bascule $\pi/2$), un nombre de balayages de 256 et un délai de recyclage (rd) de 30 s.

Les expériences RMN-MAS de ²³Na ($I=3/2$) ont été enregistrées avec un temps d'impulsion de 1 ms (angle de bascule $\sim \pi/5$), un nombre de scans de 1024 et un délai de recyclage de 2 s. Tous les déplacements chimiques du ²³Na ont été donnés par rapport au signal d'une solution saturée de NaCl.

Les spectres MAS-RMN ²⁷Al ($I = 5/2$) ont été obtenus à partir d'un spectromètre multinucléaire Bruker Avance 800 (18,8T) à 208,5 MHz avec une longueur d'impulsion de 1 μ s ($\pi/10$ angle de bascule), 1024 scans et une durée de cycle de 2s. Les déplacements chimiques de ²⁷Al ont été donnés par rapport à l'ion Al(H₂O)₆³⁺.

Les expériences de ¹H MAS-RMN ont été enregistrées avec une longueur d'impulsion de 3,5 ms, pendant 64 cycles, avec un nombre de balayage de 128 et 5 s de retard de

recyclage. Tous les déplacements chimiques ^1H ont été donnés à l'aide de la séquence DEPTH afin de supprimer le signal provenant de la sonde de mesure.

Tous les déplacements chimiques ^{29}Si , ^1H , ^{23}Na et ^{27}Al ont été référencés par rapport à une solution de 0 ppm en tétraméthylsilane (TMS), NaCl (1M) et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1M). Il est à noter que les intensités des différents spectres RMN de ^1H , ^{23}Na et ^{27}Al acquis à un champ élevé ont pu être comparées entre eux puisqu'ils ont été réalisés sur une même masse d'échantillon de 40 mg

1-D. Méthode BET (Isotherme d'adsorption-désorption de N_2)

La caractérisation de la texture des échantillons de briques activées ou non a été déterminée à partir de l'isotherme N_2 d'adsorption-désorption à 77°K à l'aide de l'appareillage Sorptomatic1990 Carlo Erba. La zone superficielle spécifique a été évaluée par la méthode de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Le volume des pores a été estimé par la méthode du tracé α . Le volume total des pores a été évalué à partir de la branche isotherme de désorption à $P / P_0 = 0,98$ en supposant que les pores soient complètement saturés.

La distribution de la taille des pores a été calculée par densité non locale : Théorie fonctionnelle de la Densité (NLDFT) et méthode de Berrett Joyner Halenda (BJH).

1-E. Spectroscopie RAMAN

La caractérisation moléculaire des particules de briques zéolites ou non a été réalisée par spectrométrie Raman à l'aide de l'appareillage LabRam HR (société Horiba scientific) équipé d'un objectif Olympus 100x (NA 0,9). Dans l'axe de l'objectif, une caméra vidéo couleur (μEye , 2 mégapixels) permet de visualiser l'échantillon en lumière blanche et de focaliser un faisceau laser à sa surface. A température ambiante les particules impactées sur lame de silice amorphe pure ont été analysées en utilisant un laser solide émettant une longueur d'onde à 473 nm. En spectrométrie Raman, deux modes d'enregistrement sont possibles : (i) le mode ponctuel permet l'enregistrement automatique de spectres ponctuels sur une base de reconnaissance des particules suivant les images optiques (100x). Ces spectres ponctuels peuvent être enregistrés en deux dimensions soit n spectres (correspondant à n particules), à une plage spectrale d'environ 1000 cm^{-1} avec une résolution spectrale de $4,5\text{ cm}^{-1}$; (ii) le mode imagerie permet de réaliser dans une zone sélectionnée des cartographies d'une ou plusieurs particules agglomérées. Les spectres sont enregistrés point par point selon un balayage en xy (x et y points) de la zone sélectionnée avec un pas de $0,5\text{ }\mu\text{m}$. Ce mode permet d'obtenir la répartition des espèces moléculaires au sein d'une seule ou d'un agrégat de particules. Le logiciel Labspec 5.1 a été utilisé pour la prise et le prétraitement des données.

1-F. Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES)

Les compositions chimiques élémentaires des échantillons de brique traitées par différentes techniques ont été déterminées au moyen d'un spectromètre d'émission atomique par plasma à couple inductif (ICP-AES) de type VARIAN Vista-Pro. La technique de l'ICP-AES est basée sur le couplage d'une torche à plasma et d'un spectromètre d'émission atomique. Ses analyses sont rapides, multi-élémentaires et simultanées et se font à partir de solutions.

Pour des échantillons solides, il est donc nécessaire de procéder au préalable à une attaque partielle ou totale. Cette spectroscopie permet de déterminer les concentrations des éléments présents à l'état de traces dans des échantillons. La source utilisée en ICP-AES est un plasma d'argon généré par un courant induit. Ce plasma thermique (de l'ordre de 8000 K) est un gaz très ionisé qui permet de décomposer toutes les espèces sous formes d'ions et d'atomes libres. La détection spécifique de l'analyte est basée sur la mesure de l'énergie émise sous forme de photons à une longueur d'onde spécifique, d'un électron de l'atome ou de l'ion qui passe d'un état excité à un état de plus faible énergie. L'intensité lumineuse mesurée est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. Le spectromètre ICP-AES comporte quatre parties :

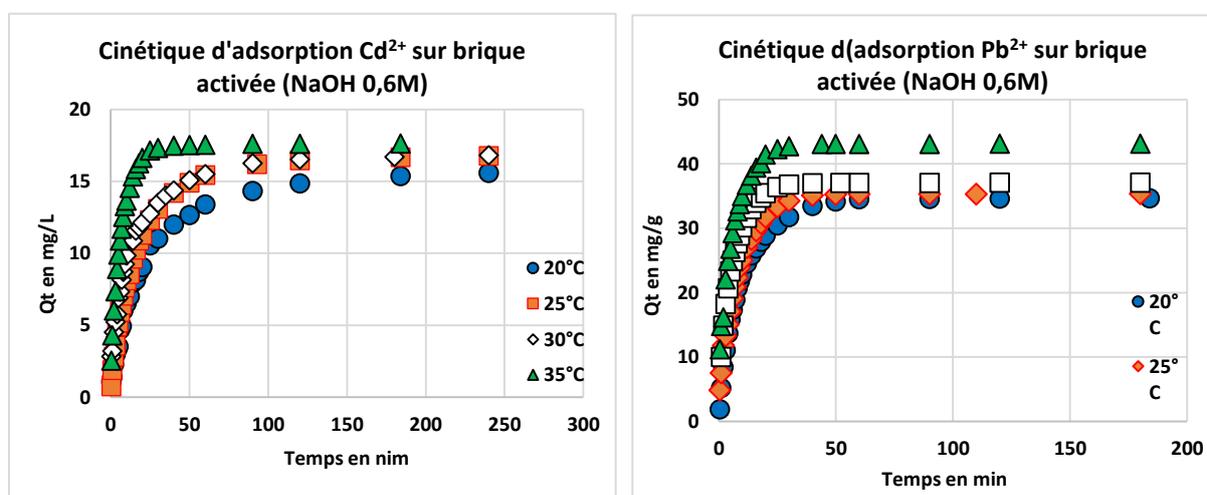
- **Le système d'introduction de l'échantillon** est constitué d'une pompe péristaltique, d'un nébuliseur et d'une chambre de nébulisation. La **pompe péristaltique** peut utiliser deux ou trois voies : l'une des voies aspire l'échantillon pour l'entraîner vers le nébuliseur et l'autre retire l'excès de liquide dans la chambre de nébulisation. La troisième voie sert éventuellement à insérer un étalon interne. Au sein de **nébuliseur**, un aérosol est généré. Cela consiste à mettre en suspension les particules liquides de l'échantillon dans la chambre de nébulisation pour former un nuage de particules très fines qui seront ensuite triées dans **la chambre de nébulisation**. Dans celle-ci, seuls les aérosols de petites tailles seront sélectionnés pour être conduits dans le plasma. Avec un nébuliseur pneumatique, le rendement est très faible et 95-99% du débit d'échantillon introduit dans la chambre de nébulisation est évacué par le drain.

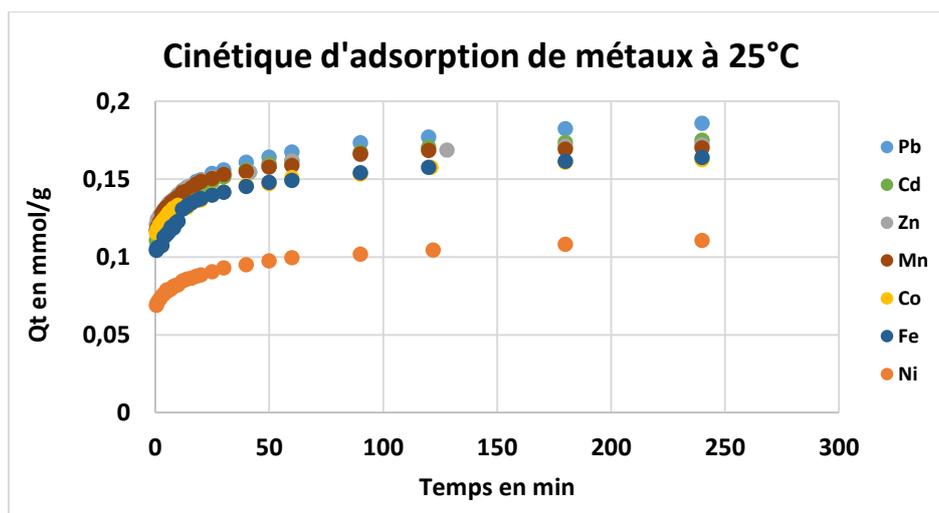
- **Le système d'atomisation et d'excitation** a lieu dans le plasma. Le nébulisât obtenu subit différents processus (désolvatation, vaporisation, atomisation et ionisation) avant que le processus d'excitation/émission n'ait lieu à des longueurs d'onde spécifiques, caractéristiques de l'analyte.

- **Le système optique** permet de séparer les photons en fonction de leur longueur d'onde dans un système de dispersion. Ce dernier est composé d'un réseau, d'un prisme et d'un miroir. La combinaison du réseau et du prisme permet d'étaler les spectres en deux dimensions. L'image est par la suite focalisée par le miroir et renvoyée sur le détecteur.

Le système de détection : permet de convertir des photons en courant électrique grâce à un système CC.

ANNEXE 2 : Cinétiques d'adsorption de métaux



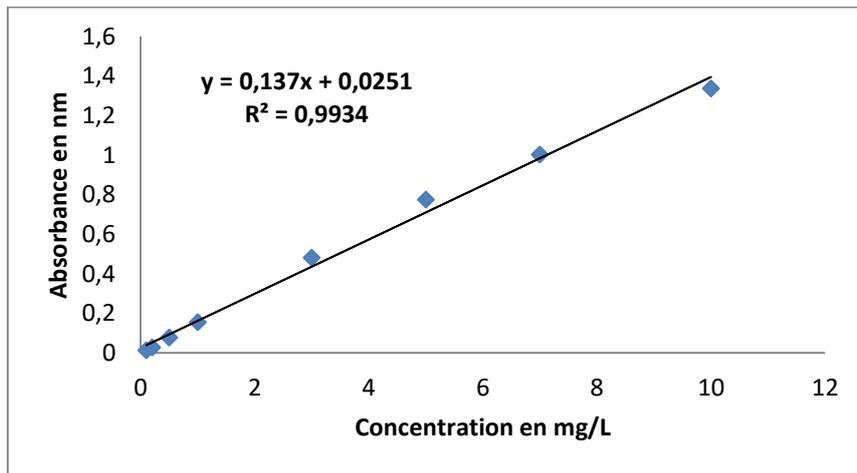


Les paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre déterminés à des différentes températures sur les briques-zéolites à 0.6M et 0.8M

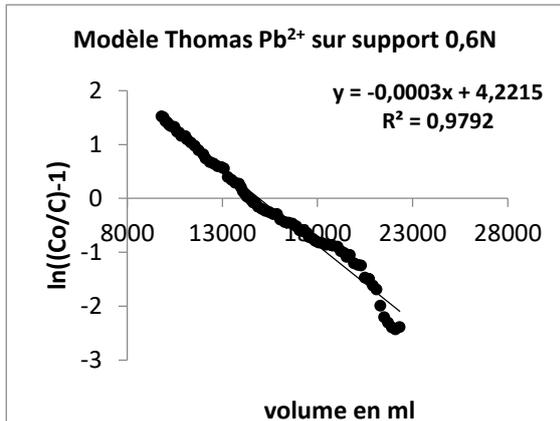
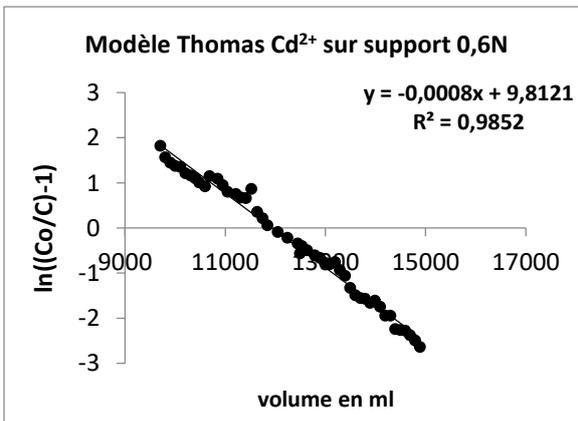
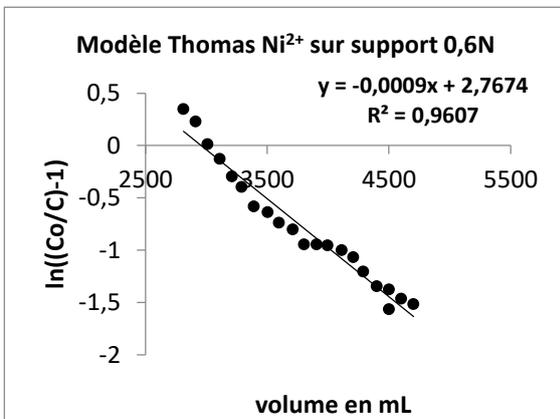
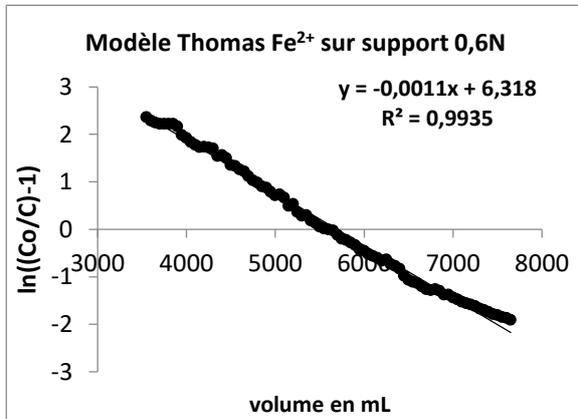
	T°K	pH _i	Q _e exp. (μmol/g)	Pseudo-Premier ordre			Pseudo-second ordre			
				Q _e cal (μmol/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _e cal (μmol/g)	K ₂ (g/mg.min)	K ₂ (g/(mM.min))	R ²
Fe ²⁺ _0,8N	293,2	6,14	118,25	93,92	0,0148	0,9877	125,39	0,0055	0,3046	0,9922
Fe ²⁺ _0,6N	293,2	5,72	110,17	84,72	0,0185	0,9713	119,53	0,0068	0,3825	0,9952
Pb ²⁺ _0,8N	293,2	4,74	167,37	139,91	0,0802	0,9952	172,98	0,0051	1,0660	0,9993
Pb ²⁺ _0,6N	293,1	5,33	158,74	118,08	0,0548	0,9781	164,16	0,0045	0,9371	0,9995
Cd ²⁺ _0,8N	293,2	5,26	128,88	99,38	0,0311	0,9755	133,79	0,0059	0,6625	0,9977
Cd ²⁺ _0,6N	293,1	5,93	138,66	116,72	0,0319	0,9756	145,61	0,0042	0,4775	0,99
Fe ²⁺ _0,8N	298,2	5,78	137,97	111,71	0,0252	0,9827	147,37	0,0073	0,4089	0,9865
Fe ²⁺ _0,6N	298,2	5,73	132,19	97,49	0,0205	0,99	139,67	0,0078	0,4365	0,9956
Pb ²⁺ _0,8N	298,4	5,2	170,51	148,58	0,1055	0,9989	176,79	0,0068	1,4115	0,999
Pb ²⁺ _0,6N	298,4	4,82	166,19	127,22	0,0952	0,997	174,23	0,0067	1,3921	0,9992
Cd ²⁺ _0,8N	298,1	4,91	138,27	107,37	0,0338	0,9866	135,00	0,0069	0,7753	0,9802
Cd ²⁺ _0,6N	298,1	5,04	147,79	117,37	0,0394	0,9852	156,35	0,0052	0,5888	0,9993
Fe ²⁺ _0,8N	303,2	5,65	147,68	124,94	0,0294	0,9265	154,75	0,0090	0,5049	0,9974
Fe ²⁺ _0,6N	303,1	5,24	142,41	100,80	0,0221	0,9713	147,25	0,0086	0,4802	0,9974
Pb ²⁺ _0,8N	303,1	4,98	178,87	151,61	0,1363	0,9827	187,06	0,0093	1,9289	0,9991
Pb ²⁺ _0,6N	303,2	4,9	179,37	144,92	0,0957	0,9982	184,21	0,0079	1,6424	0,9995
Cd ²⁺ _0,8N	303,4	5,44	148,97	107,52	0,0529	0,9833	154,46	0,0090	1,0150	0,9993
Cd ²⁺ _0,6N	303,4	5,95	149,43	120,57	0,0578	0,9798	156,91	0,0067	0,7538	0,9996
Fe ²⁺ _0,8N	308,1	5,54	160,96	127,77	0,0399	0,9603	166,56	0,0103	0,5754	0,9971
Fe ²⁺ _0,6N	308	5,17	155,72	108,54	0,0257	0,9864	161,02	0,0090	0,5046	0,9909
Pb ²⁺ _0,8N	308,1	4,91	208,02	163,71	0,1439	0,9979	210,75	0,0112	2,3267	0,9998

Pb ²⁺ _0,6N	308,1	4,64	200,16	148,71	0,1195	0,9985	204,50	0,0099	2,0644	0,9996
Cd ²⁺ _0,8N	308,1	6,32	153,16	107,68	0,0549	0,9809	157,74	0,0098	1,1080	0,9995
Cd ²⁺ _0,6N	308,2	6,41	156,64	135,15	0,1348	0,9988	169,14	0,0137	1,5430	0,9982

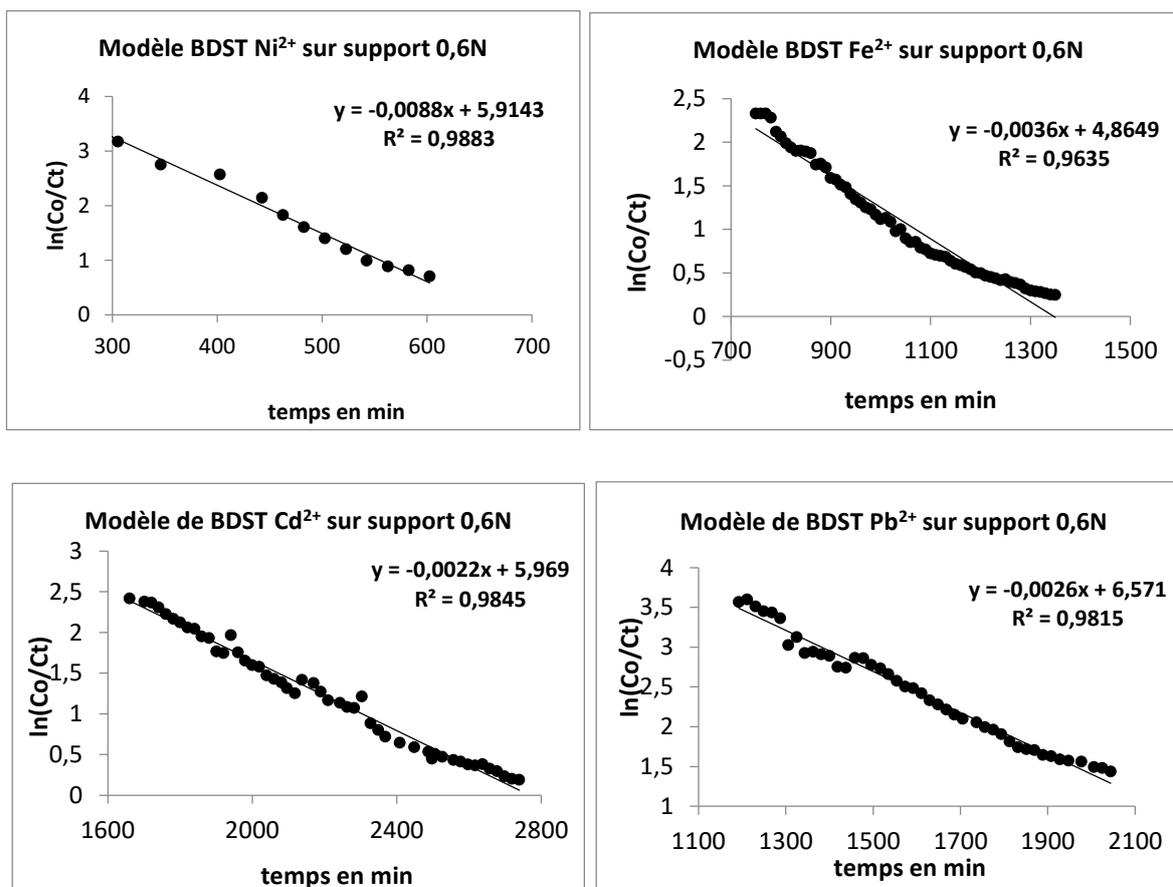
ANNEXE 3 : Courbe d'étalonnage de fer-orthophénanthroline



ANNEXE 4 : Application du modèle de Thomas



ANNEXE 5 : Application du modèle BDST



ANNEXE 6 : Publications

- 1) Kinetic and diffusional aspects of heavy metals adsorption onto zeolitized brick, *Advanced Materials and Technologies for Environment Applications* 3(4) (2019) 281-297
- 2) Hazardous iron in contaminated ground water (A special focus in Central African Republic) : Health risk assessment and efficient ferrous irons removal by activated brick, *International Journal Pharmacy and Pharmaceutical Research* 16 (3) (2019) 288-305
- 3) Adsorption of iron (II) on sodic zeolites – bearing brick (in batch) : Insights into interfacial chemical processes and thermodynamic equilibria, *International Journal of Science and Research Methodology* 11 (3)(2019) 88-119
- 4) Insights into characterization and adsorptive behavior of zeolitized brick in water toward cadmium (A very toxic heavy metal to humans), *International Journal Pharmacy and Pharmaceutical Research* 13 (3) (2018) 1-29
- 5) MAS NMR investigations on a métakaolinite-rich brick after zeolitization by alkaline treatments, *Microporous and Mesoporous Materials* 277 (2019) 1-9.